АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

RECEIVED
22 JUN 1956
ARMY LIBRARY
SERIAL RECORD

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

18356—21537

*

№ 7 1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

CIRCULATION COPY 1

XUM

ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ
РЕФЕРАТИВНОГО ЖУРНАЛА

Н. В. Агеев, В. В. Алпатов, Г. Д. Афанасьев, В. И. Дикушин, В. Ю. Ломоносов, С. М. Никольский, К. Ф. Огородников, Д. Ю. Панов (председатель редколлегии), В. В. Покшишевский, Л. И. Седов, В. В. Сергинский, Э. В. Шпольский

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ. 1
- Методология. История. Научные учреждения и конференции. Преподавание. Вопросы библиографии и научной документации 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ 3
- Общие вопросы. 3
- Атомное ядро. 4
- Атом. 9
- Молекула. Химическая связь. 12
- Кристаллы 29
- Жидкости и аморфные тела. Газы. 48
- Общие вопросы химии изотопов. 55
- Термодинамика. Термохимия. Равновесия. Физико-химический анализ. Фазовые переходы. . . . 57
- Кинетика. Горение. Взрывы. Топохимия. Катализ. 67
- Фотохимия. Радиационная химия. Теория фотографического процесса. 77
- Растворы. Теория кислот и оснований. 80
- Электрохимия 82
- Поверхностные явления. Адсорбция. Хроматография. Ионный обмен. 91
- Химия коллоидов. Дисперсные системы 98

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 103

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ. . . 113

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. 121
- Теоретические и общие вопросы органической химии 121
- Синтетическая органическая химия. 135
- Природные вещества и их синтетические аналоги. 195

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ. . 228

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. 239
- Общие вопросы. 239
- Анализ неорганических веществ 245
- Анализ органических веществ. 263

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ. . . 268

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ. 281
- Общие вопросы. 281
- Серная кислота, сера и ее соединения 281
- Азотная промышленность. 282
- Содовая промышленность. . . . . —
- Минеральные соли. Окислы. Кислоты. Основания 283
- Удобрения 287
- Пестициды 290
- Электрохимические производства. Электроосаждение. Химические источники тока 299
- Силикаты. Стекло. Керамика. Вяжущие материалы. 307
- Получение и разделение газов. 323
- Подготовка воды. Сточные воды. 326
- Переработка твердых горючих ископаемых. . . . 334
- Переработка природных газов и нефти. Моторное топливо. Смазки. 341
- Промышленный органический синтез. 349
- Промышленный синтез красителей. 365
- Крашение и химическая обработка текстильных материалов 368
- Взрывчатые вещества. Пиротехнические составы. 376
- Лекарственные вещества. Витамины. Антибиотики 377
- Фотографические материалы. 384
- Душистые вещества. Эфирные масла. Парфюмерия и косметика. 388
- Каучук натуральный и синтетический. Резина. . 390
- Синтетические полимеры. Пластмассы. 397
- Лаки. Краски. Эмали. Олифы. Сиккативы. . . . 409
- Лесохимические продукты. Целлюлоза и ее производные. Бумага. 418
- Искусственное и синтетическое волокно. 427
- Жиры и масла. Воски. Мыла. Моющие средства. Флотореагенты. 432
- Углеводы и их переработка. 438
- Бродильная промышленность. 443
- Пищевая промышленность. 448
- Кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические белки 455
- Прочие производства. 459

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ. 460

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ. 471
- Процессы и аппараты химической технологии. . . 471
- Контрольно-измерительные приборы. Автоматическое регулирование 485

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА. 490

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ. 491

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ. . . . 504

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42 Б



В рефератах РЖХим, 1955 года 2894 П и 26371 допущены опечатки.
Просьба на соответствующие места этих рефератов наклеить прилагаемые исправленные тексты.

К РЖХим, 1955, № 2, реферат 2894 П.

Новое отбеливающее средство представляет собой сульфокислоты (или их соли) ф-лы I, где X—NHC_6H_3RR', R—H

К РЖХим, 1955, № 13, реферат 26371.

26371. Из области высокомолекулярных соединений. Сообщение 66. Исследование кинетики совместной полимеризации диизоцианатов с гликолями. Коршак В. В., Грибова И. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, № 4, 670—676

XUM

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Chem. R 1956 no. 18356–24677

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Сертинский*, УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *И. А. Зайцев*
РУКОВОДИТЕЛИ СЕКТОРОВ И ГРУПП: *Х. С. Багдасарьян, Д. А. Бочвар, Л. М. Броуде, А. И. Бусев, М. Е. Дяткина, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, Б. А. Сасс-Тисовский В. А. Соколов, К. С. Топчиев, Н. А. Фукс*

Рефераты 18356—21537 **№ 7** **10 апреля 1956 г.**

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

18356. **Доклад о директивах XX съезда КПСС по шестому пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1956—1960 годы (21 февраля 1956 года). Булганин Н. А.** М., Госполитиздат, 1956, 80 стр., 1 руб.

18357. **Директивы XX съезда КПСС по шестому пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1956—1960 годы.** М., Госполитиздат, 1956, 80 стр., 1 руб.

18358. **Химик и фермер. Огг** (The chemist and the farmer. Ogg William), Chemistry and Industry, 1955, № 30, 928—932 (англ.)
Вступительная речь на 74-м ежегодном общем собрании Об-ва химической пром-сти в Бирмингаме 12 июля 1955 г. Общий обзор современного положения и ближайших задач в области применения химикатов в земледелии и животноводстве. В. А.

18359. **Румынская химия в прошлом и настоящем. Неницеску** (Rumunská chemie včera a dnes. Nenitescu C. D.), Chem. průmysl, 1954, 4, № 9, 355—356 (чеш.)
Краткий обзор; приложение: Э. Кучера «Вклад румынской хим. пром-сти в нар. хозяйство». Д. Т.

18360. **Пути развития химии в Румынии. Неницеску К. Д.**, Природа, 1955, № 12, 65—67
Краткий историч. очерк. Д. Т.

18361. **Дальтониды и бертоллиды. Эберт** (Daltonidy a berthollidy. Ebert Miroslav), Mat. přírodověd. rozhl., 1953, 32, № 6, 174—178 (чеш.)
Обзор истории развития представлений о дальтонидах и бертоллидах. И. Р.

18362. **Развитие физико-химических исследований на кафедре физической химии МГУ. Герасимов Я. И.**, Уч. зап. Моск. ун-та, 1955, № 174, 207—210
Основные хронологич. даты и перечень главных направлений исследований. В. Ш.

18363. **Работы В. В. Лермантова в области теории фотографических процессов и фотохимии. Мошковский Ю. Ш.**, Успехи науч. фотографии, 1954, 2, 245—250
Краткое изложение электрохим. теории проявления В. В. Лермантова (1845—1919) и его взглядов на природу скрытого фотографич. изображения и механизм фотохимич. р-ций. Библ. 6 назв. А. С.

18364. **Некоторые материалы к биографии профессора А. Я. Данилевского. Дионесов С. М.**, Тр. Благовещенск. гос. мед. ин-та, 1955, 1, 28—30
А. Я. Данилевский (1838—1923) — один из первых русских биохимиков. Использованы архивные источники. Д. Т.

18365. **Взгляды А. Я. Данилевского на строение белка и отражение их в современных представлениях. Акимова Л. Н.**, Вестн. Моск. ун-та, 1954, № 6, 17—30

18366. **Научная деятельность Пауля Эрлиха. Тапиа-Фресес** (La obra científica de Paul Ehrlich. Tapia Freses Alejandro), Rev. farmac. peruana, 1955, 24, № 277, 22—25, 27—29; № 278, 5—6 (исп.)

18367. **Работы А. В. Фроста по катализу и кинетике превращения углеводородов. Топчиева К. В.**, Вестн. Моск. ун-та, 1954, № 8, 107—115
См. также РЖХим, 1955, 51130.

18368. **К истории развития отечественной цементной промышленности. Значко-Яворский И. Л.**, Тр. по истории техники, 1954, № 8, 106—138.
Рассмотрен период с XVI в. по 1917 г. Библ. 33 назв. Д. Т.

18369. **К 400-летию со дня смерти Георга Агриколы. Клеменс-Вендтланд** (Zur 400. Wiederkehr des Todestages von Georg Agricola. Clemens-Wendtland Hans), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1955, 8, № 11, 499—504 (нем.)

18370. **400 лет со дня смерти Агриколы.—** (Čtyři sta let od smrti J. Agricoly.—), Vys. škola, 1955, 3, № 10, 290—293 (чеш.)

18371. **Наследство Георга Агриколы. Еничек** (Dědictví Jiřího Agricoly. Jeníček Ladislav), Hutník (Praha), 1955, 5, № 11, 321—322 (чеш.)
Отмечается выдающееся значение труда Агриколы «De re metallica». А. Б.

18372. **Георг Агрикола.—** (Georgius Agricola (1494—1555).—), Kohász. lapok, 1955, 10, № 11, 498—499 (венг.)

18373. **Агрикола (Георг Бауэр). Тихомиров В. В., Софиано Т. А.**, Изв. АН СССР. Сер. геол., 1955, № 6, 83—89

18374. **Ученые и изобретатели. Из истории каучука. Роберт Вильям Томсон (1822—1873).—** (Entdecker und Erfinder. Bildnisse aus der Geschichte des Kautschuks. Robert William Thomson. 1822—1873.—), Kautschuk und Gummi, 1955, 8, № 1, 12 (нем.)

XUM

18375. **Владимир Николаевич Ипатьев (1867—1952) [Некролог]. Брихта** (Vladimir Nikolajevič Ipatjev. Brihta I.), Kemija u industriji, 1954, **3**, № 4, 121—122 (хорв.)

18376. **Отто Розенхейм. Кинг** (Dr. Otto Rosenheim, F.R.S. King Harold), Nature, 1955, **175**, № 4467, 1019—1020 (англ.)

Некролог биохимика О. Розенхейма, умершего 7 мая 1955 г. Е. С.

18377. **Джеймс Фредерик Спенсер. Тру, Тернер** (James Frederick Spencer, 1881—1950. Trew V. C. G., Turner E. E.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3311—3312 (англ.)

Краткий очерк научной и педагогич. деятельности Дж. Ф. Спенсера, почетного профессора химии Лондонского ун-та, исследователя в области электрохимии, магнетохимии и химии редкоземельных элементов. Д. Т.

18378. **Эрнест Гарольд Фармер. Уоррен** (Ernest Harold Farmer. Warren Frank L.), J. Chem. Soc., 1954, May, 1654—1659 (англ.)

Очерк жизни и научной деятельности известного английского химика-органика Э. Г. Фармера (1890—1952). А. С.

18379. **70-летие Георга фон Хевеши. Грот** (Georg von Hevesy zum 70. Geburtstage. Groth W.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 9, 823a (нем.)

18380. **70-летие проф. П. П. Будникова.**— (Siedemdziesięciolecie prof. P. P. Budnikowa.—), Cement, Wapno, Gips, 1955, **11**, № 10, 222 (польск.)

См. РЖХим, 1956, 15164, 15165.

18381. **Борис Никанорович Тютюнников.**— Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 7, 38—39

К 60-летию со дня рождения профессора Харьковского политехнич. ин-та Б. Н. Тютюнникова, крупного специалиста в области химии и технологии жиров. Д. Т.

18382. **Федор Михайлович Шемякин. Клячко Ю., Тарасенко М., Брусенцев А.**, Ж. аналит. химии, 1955, **10**, № 6, 385—386

К 50-летию со дня рождения и 25-летию пед. деятельности профессора Московского фармацевтич. ин-та Ф. М. Шемякина. Краткий обзор научных работ, главным образом в области аналитич. химии. Д. Т.

18383. **На Международном химическом конгрессе в Цюрихе. Терентьев А. П., Потапов В. М.**, Природа, 1955, № 12, 42—47

Статья участников делегации СССР на XIV конгрессе, состоявшемся в Цюрихе 21—27 июля 1955 г. Д. Т.

18384. **Реакция алюминотермии. Антоновская Р. Я.** (鋁熱法的反應. Р. Я. 安東洛夫斯卡婭), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 3, 185—186 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1954, 40818.

18385. **Вопросы по химии на вступительных экзаменах в университетах. Имото, Ода, Кондзуми, Сасаки, Цутида** (大學入試化學問題合評(その1). 井本稔, 小田良平, 小泉正夫, 佐々木申二, 鎚田龍太郎), 科學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 4, 50—57 (япон.)

Приведены материалы гос. и городского ун-тов в Осака и ун-та в Киото. Д. Т.

18386. **Вариации атомных весов элементов в природе. Богс** (Atomic-weight variations in nature. Boggs James E.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 8, 400—402 (англ.)

В учебниках и при преподавании общей химии обычно подчеркивается постоянство величин ат. весов элементов в природе. В связи с этим в статье сжато изложены основные сведения о вариациях (В) в изотопном составе элементов, о факторах, обусловливающих В, о научном и практич. значении В. Ю. В.

18387. **Основы взвешивания на аналитических весах. Эванс** (Fundamentals of the analytical balance. Evans W. D.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 8, 419—421 (англ.)

Предлагается методика ознакомления учащихся с принципом действия весов, с условиями достаточной точности и определением погрешности при взвешивании. Ю. В.

18388. **Мнемоническое пособие по моносахаридам. Лири** (A mnemonic for the monosaccharides. Leary R. H.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 8, 409 (англ.)

Предлагается мнемоническая таблица, по которой легко определять расположение OH-группы при 2, 3, 4 и 5 атомах C. Ю. В.

18389. **Препаративные работы по неорганической химии — введение в неорганическую химию. Додсон** (Inorganic preparations: an introduction to inorganic chemistry. Dodson Vance H.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 8, 422—423 (англ.)

Приведены программа лабораторного практикума по синтезу неорганич. препаратов, введенного в Толедском ун-те (США) с 1954 г., и список учебных руководств. Ю. В.

18390. **Определение межфазного натяжения с помощью пипетки Доннана. Дамк** (Determining interfacial tensions with the Donnan pipet. Dumke Walter H.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 8, 410—411 (англ.)

Описана простая лабораторная установка, применяемая в учебном практикуме Колорадского горного уч-ща. Межфазное натяжение (МН) определяют на границе бензол — водный р-р детергента методом счета капель. Определение МН учащимися способствует более глубокому пониманию ур-ния Гиббса, имеющего важное значение для многих вопросов флотации, устойчивости пен, смазки. Ю. В.

18391. **Демонстрационные опыты по электролизу воды и раствора хлористого натрия. Цуда, Арикава** (水および食塩水の電氣分解の實驗. 津田榮, 有川寬), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1955, **8**, № 2, 89—90 (япон.)

18392. **Литература по химии и смежным дисциплинам в Испании. Стивенс** (The chemical and related literature of Spain. Stevens Leo J.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 8, 412—416 (англ.)

Краткий историч. обзор и современные сведения о научных учреждениях, ученых об-вах, ун-тах и литературе по химии и смежным отраслям знания (периодич. издания, монографии, справочники, реферативные издания, библиография, энциклопедии и словари, патентная литература). В. А.

18393 К. **От классической химии до современной. Исторические очерки. Берри** (From classical to modern chemistry; some historical sketches. Berry Arthur John. Cambridge, 1954, 250 pp., 25 sh.), (англ.)

18394 К. **Дмитрий Иванович Менделеев. Его жизнь и деятельность. Писаржевский О. Н.** (Dmitri Ivanovitch Mendeleev. Sa vie et son oeuvre. Pissarjevski O. Moscou, Ed. en lang. etrang., 1955, 103 p., ill., 8 руб.) (франц.)

18395 К. **Общая химия. Учебник для нехимических вузов. Изд. 7-е. Глинка Н. Л.** М., Госхимиздат, 1955, 728 стр. с илл., 14 р. 65 к.

18396 К. **Общая химия. Ковальская** (Chemia ogolna. Wyd. 3. Kowalska E. Kraków, Państw. Wydawn. Nauk., 1955, 225 s., 1 nlb., il. 15.40 zl. Tekst maszynopis powiel.) (польск.)

18397 К. **Курс общей химии. Постумус** (Ilmu kimia umum. Djilid ke-1. Pendahuluan dan ichtisar. Posthumus K. Djakarta, Noordhoff-Kolff, 1955, 640 hal., gmb., 180 гр.) (индонез.)

18398 К. **Общая химия. Шампетье** (La chimie générale. 4 ed. Champetier Georges. Paris, Presses univ. France, 1955, 136 p., ill., 144 fr.)(франц.)

18399 К. **Химия. Учебник для VII класса семилетней и средней школы. Шаповаленко С. Г., Ходаков Ю. В.** (Химия. Жидееллык һэм урта эктэпнэн 7 нче классы өчен дэреслек. Шаповаленко С. Г., Ходаков Ю. В. Казан, Таткнигоиздат, 1955, 20 бит., илл., 1 с. 45 т.) (татар.)

18400 К. **Химия. Учебник для VIII класса средней школы. Балезин С. А., Левченко В. В., Соловьев Н. Г., Фельдт В. В.** М., Учпедгиз, 1955, 120 стр. с илл., 90 коп.

18401 К. **Химия. Учебник для VIII—X классов средней школы. Левченко В. В., Иванцова М. А., Соловьев Н. Г., Фельдт В. В.** (Хімія. Падручнік для VIII—X кл. сярэд. школы. Перакл. з 7 руск. выд. Леўчэнка В. В., Іванцова М. А., Салаўёў Н. Г., Фельдт В. В. Мінск, Дзярж. вуч.-пед. выд-ва БССР, 1955, 459 стр., 14 р. 90 к.) (белорус.)

18402 К. **Химия. Учебник для VIII—X классов средней школы. Левченко В. В., Иванцова М. А., Соловьев Н. Г., Фельдт В. В.** (Хімія. Підручник для VIII—X кл. серед. школи. Вид. 7. Левченко В. В., Іванцова М. А., Соловйов М. Г., Фельдт В. В. Київ, «Радянська школа», 1955, 414 стор., 4 крб. 85 коп.) (укр.)

18403 К. **Задачи и упражнения по химии. Для средней школы. Гольдфарб Я. Л., Сморгонский Л. М.** (Химия масалалари ва машқлари тўплаци. Урта мактаблар учун. Русча униолтинчи нашрига мувофик кайта ишланди. Гольдфарб Я. Л., Сморгонский Л. М. Тошкент, Укувпеддавнашр., 1955, 159 бет., 1 с. 95 т.) (узб.)

18404 Д. **Очерки истории атомно-молекулярного учения в 19 веке. Куринной В. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1955

19405 Д. **К истории производства стекла в древней Грузии (Стеклянные сосуды IV—VIII веков н. э. из Самтаврского могильника). Угрелидзе Н. Н.** Автореф. дисс. канд. истор. н., Ин-т истории АН ГрузССР, Тбилиси, 1955

См. также: Общие вопр. 18407, 18980, 19599, 21389. Периодич. система 18461, 19082, Ат. веса 18409, 18461. Вопр. классиф., номенкл., терминол. 19353, 19391, 19392, 20544, 20635, 20655, 20656, 20883, 21080 Стандартизация 19722. Орг-ция н.-и. работ 19812. История 18904, 19062, 19489, 19813, 19888, 20554, 20901, 21296, 21521. Институты 19630, 20204, 21189, 21190, 21296. Ассоциации 19854. Конференции 18454, 18497, 18503, 18813, 18903, 19604, 19418, 21079, 21 103, 21104; 6242—6245Бх. Вопр. преподавания 18555. Уч. лит-ра 19629, 19921, 20055, 20057, 20541; 6349Бх. Справ. издания 18453, 19724

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

18406. **К квантовой механике задачи многих тел. Фальк** (Zur Quantenmechanik des Mehrkörperproblems. Falk Gottfried), Z. Phys., 1955, **142**, № 3, 297—309 (нем.)

На основе некоторых понятий высшей алгебры и теории множеств доказаны следующие теоремы. 1. Если две частицы вступают в такое взаимодействие, что функция Гамильтона всей системы непрерывно допускает перестановку координат центров инерции частиц, то состояния всей системы по отношению к этой перестановке либо симметричны, либо антисимметричны. 2. Если обменное взаимодействие двух одинаковым образом взаимодействующих частиц оставляет неизменным их внутреннее состояние, то оператор Гамильтона всей системы непрерывно допускает перестановку координат их центров инерции. 3. Если две сложные частицы состоят из двух частичек 1, 2 и 1′,2′ одинаковой массы и если потенциальная энергия обладает свойствами: а) $V = V_{11'} + V_{12'} + V_{21'} + V_{22'}$ (суперпозиция), б) обменная энергия V_{ik} i-й и k-й частичек зависит только от их взаимного расстояния, в) $V_{11'}(r) = V_{22'}(r)$ и $V_{12'}(r) = V_{21'}(r)$, то функция Гамильтона всей системы допускает непрерывно перестановки координат центров инерции обеих частиц. 4. Частица, составленная из n одинаковых или различных фермионов, ведет себя как фермион, если n нечетно, и как бозон, если n четно. 5. Если функция Гамильтона системы двух частиц, одинаковым образом составленных из n фермионов, симметрична по отношению к перестановке координат центров инерции частиц, то функция состояния всей системы по отношению к перестановке координат центров инерции: а) симметрична (антисимметрична), когда обе частицы в асимптотич. случае исчезающего обменного взаимодействия находятся в одинаковом внутреннем состоянии и n четно (нечетно), б) наполовину симметрична и наполовину антисимметрична, когда в указанном асимптотич. случае частицы находятся в разных внутренних состояниях. В. Ц.

18407. **Приложение методов вторичного квантования к классической статистической механике. (II). Шёнберг** (Application of second quantization methods to the classical statistical mechanics (II). Schönberg M.), Nuovo cimento, 1953, **10**, № 4, 419—472 (англ.)

Развивая результаты предыдущей работы (сообщение I см. Nuovo cimento, 1952, **9**, 1139), автор применяет методы вторичного квантования к классич. статистич. механике. Исходным пунктом является известная аналогия между ур-нием Лиувилля для функции распределения в статистич. механике и ур-нием для оператора плотности в квантовой механике. Автор продолжает эту аналогию, рассматривая классич. функцию распределения как квадрат некоторой «классич. волновой функции». Дополнив ур-ние Лиувилля условием тождественности частиц, автор применяет к нему формальный аппарат вторичного квантования. Д. З.

18408. **Картина электрона. Бунге** (A picture of the electron. Bunge M.), Nuovo cimento, 1955, **1**, № 6, 977—987 (англ.; резюме итал.)

Без предложенного ранее преобразования (Foldy L. L., Wouthuysen S. A., Phys. Rev., 1950, **78**, 29) определен оператор положения электрона Дирака для движения, усредненного по «дрожанию» электрона в поле вакуума. Этот оператор среднего положения может быть интерпретирован как оператор центра массы. Векторное произведение этого оператора на импульс дает тензор среднего момента кол-ва движения, 6 компонент которого сохраняются при движении

свободного электрона. При наличии внешнего поля ур-ние движения для оператора среднего момента кол-ва движения аналогично классич. ур-нию моментов. Эти результаты, повидимому, могут быть истолкованы как свидетельство того, что если заряд электрона сосредоточен в некоторой точке, то его масса распределена в окрестности этой точки порядка комптоновской длины волны; внутри этого объема могут протекать некоторые микротоки, наводящие магнитный и электрич. моменты. В. Ц.

18409. Точные пикнометрические определения, произведенные на чистых веществах. II. Плотность SiO_2 (кварца) и NaCl при 18°. Атомные веса Si и Na. Б а т у э к а с, К а р р е й р а (Investigaciones picnometricas de precision sobre cuerpos puros. II. Densidad, a 18° C, del SiO_2 (cuarzo) y ClNa. Masas atómicas del Si y Na. B a t u e c a s T., C a r r e i r a M.), An. Real. Soc. española fís. y quim., 1955, **B51**, № 5, 311—320 (исп.)

Пикнометрически определены $d_4^{18}=2{,}6487_4\pm0{,}00009$ для кварца и $d_4^{18}=2{,}1638_7\pm0{,}00005$ для NaCl. Вычисление атомного веса Si и Na дало для Si 28,076 и для Na 22,997±0,008. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 72. К. Г.

АТОМНОЕ ЯДРО

18410. Глубина потенциальной ямы ядра. А д э р (Nuclear potential well depth. A d a i r R o b e r t K.), Phys. Rev., 1954, **94**, № 3, 737—738 (англ.)

Показано, что глубина квадратной потенциальной ямы ядра, равная 40 *Мэв*, согласуется с оболочечной моделью. Глубина потенциальной ямы получена из данных по рассеянию тепловых нейтронов на ядре. Г. С.

18411. Изучение α-частичной модели ядра.— I. Х е р ц е н б е р г (Studies on the α-particle model of nuclei. I. H e r z e n b e r g A.), Nuovo cimento, 1955, **1**, № 6, 986—1007 (англ.; резюме итал.)

Кинетические энергии ядер $A=4n$ $(z=N=2n)$ до $A=40$ оцениваются при помощи α-частичной модели ядра. Для нахождения кинетич. энергий используются известные закономерности для энергий связи. Даются условия применимости α-частичной модели. Г. С.

18412. Вариация волновой функции электрона внутри ядра. Применение к β-переходам. Н а т а ф (Variation des fonctions d'onde de l'électron à l'intérieur du noyau. Application aux transitions β. N a t a f R o g e r), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 10, 1117—1120 (франц.)

Ранее (РЖФиз, 1955, 6392) автором были получены выражения для радиальных волновых функций электрона внутри ядра в предположении равномерного распределения заряда ядра по объему сферы радиуса *R*. Рассмотрено влияние радиальных функций на вероятности β-переходов (Слив Л. А., Ж. эксперим. и теор. физики, 1946, **17**, 1049). Р. Ф.

18413. Структура ядер массы 18 и 19. Э л л и о т т, Ф л а у э р с (The structure of the nuclei of mass 18 and 19. E l l i o t t J. P., F l o w e r s B. H.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A229**, № 1179, 536—563 (англ.)

Проведено вычисление промежуточного взаимодействия для ядер массы 18 и 19 с учетом смеси конфигураций 2*s*- и 1*d*-оболочек. При вычислении центральные взаимодействия комбинируются с (*s*, *l*)-связью. Центральное взаимодействие вне замкнутой оболочки O^{16} имеет вид: $V_{12}={}^1/_3V_c\tau_1\tau_2(0{,}3+0{,}7\sigma_1\sigma_2)\,e^{-r_{12}/a}/(r_{12}/a)$; *s-l* — расщепление *d*-уровня и относительное положение *s-l*-уровня берется из спектра O^{17}. Вычисленные положения энергетич. уровней четности (+) хорошо согласуются с экспериментом. Замечено, что в случае большого смешения конфигураций, взаимодействие напоминает взаимодействия в ядре Li. Г. С.

18414. О распределении нуклонов по импульсам в ядрах. М а р ч (On momentum distribution in nuclei. M a r c h N. H.), Proc. Phys. Soc., 1954, **A67**, № 3, 288—290 (англ.)

Для проверки применимости метода Томаса — Ферми к расчету распределения нуклонов в ядре по импульсам рассматривается пример частиц, движущихся в потенциальном поле осциллятора. Приведены графики зависимостей плотности частиц от координат и распределения частиц по импульсам для 20,58 и 92 частиц. Для сравнения приведены кривые распределения частиц по импульсам, полученные интегрированием точных ур-ний квантовой механики. Точные и приближенные кривые в общем близки друг к другу. Отмечается, что полученное методом Томаса — Ферми распределение по импульсам при значении импульса, равном нулю, обращается в отличие от точного расчета в бесконечность. Кроме того, распределение по координатам в отличие от точного расчета обрывается при некотором значении радиуса. Автор считает, что, несмотря на обычные для метода Томаса — Ферми дефекты, полученные этим методом результаты для распределения нуклонов в ядре по импульсам являются, в общем, достаточно хорошим приближением. Г. П.

18415. Теория оболочек для ядер с массой 19. Р е д л и к (Shell theory for the nuclei with mass 19. R e d l i c h M a r t i n G.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 1, 199—200 (англ.)

На основе оболочечной модели вычислен ряд характеристик ядер с массовым числом 19. При расчете принималось, что взаимодействие замкнутой оболочки O^{16} с внешними нуклонами описывается центральным потенциалом типа потенциала гармонич. осциллятора, а взаимодействие между парами внешних нуклонов — центральным гауссовским потенциалом. Расстояния между одночастичными уровнями $1d_{3/2}$, $2s_{1/2}$ и $1d_{5/2}$ приняты равными наблюдаемым в ядре O^{17} для уровней с положительной четностью и такими же значениями спина. Все параметры, за исключением глубины потенциала двухнуклонного взаимодействия V_0, взяты из предыдущих вычислений автора для ядер с $A=18$ (РЖФиз, 1955, 18506). Вместо использованного там значения $V_0=-70{,}8$ *Мэв* принято $V_0=-103{,}2$ *Мэв*. Сопоставлены результаты вычислений и имеющиеся эксперим. данные. Обнаружено согласие теоретич. и эксперим. значений для разности энергий ${}^5/_2{}^+$ и ${}^1/_2{}^+$ состояний F^{19}, основных состояний F^{19} и O^{19}, а также значений *ft* для β-переходов $O^{19}(\beta^-)F^{19}$ и $N^{19}(\beta^+)F^{19}$. Не согласуются вычисленные и эксперим. значения магнитного момента основного состояния и времени жизни ${}^5/_2{}^+$ состояния F^{19}. А. О.

18416. Статистическая теория тяжелых ядер и ядерные силы. К л и г м а н Ф. И., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **28**, № 3, 297—307

Тяжелые ядра исследованы с помощью метода самосогласованного поля. Функции взаимодействия между нуклонами зарядносимметричны. Вычислены изотопич. и основной члены энергии ядра. Теория правильно учитывает изотопич. эффект. Примененный метод можно обобщить для включения тензорных и кулоновских сил, что позволит уточнить результаты по квадрупольным моментам ядра. Г. С.

18417. О спин-орбитальном взаимодействии между нуклонами. С а м о ш и (On the spin-orbit interaction between nucleons. S z a m o s i G.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1954, **3**, № 3-4, 243—254 (франц.; резюме русс.)

Рассматривается движение одиночного нуклона в усредненном поле нуклонов ядра. Взаимодействие

двух нуклонов V_{ik} взято в форме потенциала Юкава. Усреднение взаимодействия отдельного нуклона с остальными нуклонами ядра приводит к эффективному потенциалу Ф. Энергии состояний нуклона находятся, как решение ур-ния Шредингера с потенциалом Ф (в случае протонов учитывается также и кулоновское взаимодействие). Учитывается член $(K'/2)\ (g/r)\ d\Phi/dr$, где K' задает тонкую структуру $j = l \pm {}^1/_2$ и кулоновское отталкивание. Полученные предпочтительные числа нуклонов хорошо согласуются с эксперим. значениями. Р. Ф.

18418. **Промежуточная связь и ядерные реакции.** Лейн (Intermediate coupling and nuclear reactions. Lane A. M.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 3, 839 (англ.)

Автор отмечает, что в схеме оболочечной модели с помощью методики, развитой ранее (Racah G., Phys. Rev., 1943, **63**, 367), можно рассчитывать не только статич. характеристики ядер (напр., магнитный момент), но и динамич. характеристики типа приведенных ширин и матричных элементов электромагнитных переходов. В работе даны ф-лы для приведенных ширин для случаев *LS*- и *jj*-связей. Автор указывает, что сравнение с широким кругом опытных данных приводит к заключению о существовании промежуточной связи. В частности, детальное обследование зеркальных ядер N^{13} и C^{13} приводит автора к отношению a/K, равному 4,5 (a — постоянная *LS*-связи, K — обменный интеграл). Л. П.

18419. **Спин-орбитальное взаимодействие и распределения плотности в тяжелом ядре.** Блин-Стойл (Spin-orbit coupling and the density distribution in heavy nuclei. Blin-Stoyle R. J.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 380, 973—981 (англ.)

Спин-орбитальное взаимодействие нуклонов в ядре интерпретируется в терминах нейтр. двухчастичного спин-орбитального потенциала. Эффективный спин-орбитальный потенциал имеет вид $V = F(r)\,L\cdot\sigma$, где $F(r) = -2(2l+1)/3\left(\int J(s)\,s^4\,ds\right)(1/r)\ d/dr\ (f_{nl}^2(r))$; f_{nl} — радиальная функция. Вид $F(r)$ дает спин-орбитальное расщепление в тяжелом ядре, если распределение плотности в ядре имеет область конечных переходов у поверхности, а распределение нейтронов имеет радиус больший, чем радиус распределения протонов. Г. С.

18420. **Массы ядер в изобарных сериях.** Кумар, Престон (Masses of nuclei in isobaric sequences. Kumar Kailash, Preston M. A.), Canad. J. Phys., 1955, **33**, № 6, 298—315 (англ.)

Обсуждается полуэмпирич. ф-ла для атомных масс. Проводится сравнение с капельной моделью ядра. Г. С.

18421. **Смесь переходов $M1$ и $E2$.** Марти, Ланжевен (Melange de transitions M_1 et E_2. Marty N., m-me, Langevin H., m-me), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 7, 531—533 (франц.; резюме англ.)

Сделана попытка выяснить, в какой степени повышенный процент переходов $E2$ в смеси $M1$ и $E2$ связан с наличием ротационных уровней, для которых известно, что переход $E2$ является более вероятным. Анализ эксперим. данных показывает, что в ядрах с нечетным A при переходе с ротационного уровня, идентифицированного по кулоновскому возбуждению ядра, не встречается чистого $M1$-излучения, а всегда имеется существенная примесь $E2$. Большая часть таких случаев соответствует ядрам с нечетным Z. Ядра, в которых наблюдаются чистые $M1$-переходы (доля $E2 \leqslant 1\%$), расположены в области, где одночастичная модель применяется особенно хорошо. Такое же сравнение проведено и для четно-четных ядер. Имеющиеся эксперим. данные не позволяют установить однозначную связь между наличием ротационного уровня и примесью $E2$-излучения. И. Б.

18422. **Полные сечения легких элементов для протонов 208 и 315 *Мэв*.** Карвалью (Total cross sections of 208-Mev and 315-Mev protons for light elements. Carvalho Hervasio G. de), Phys. Rev., 1954, **96**, № 2, 398—407 (англ.)

Проведены опыты по определению значений полных сечений легких элементов для протонов 208 и 315 *Мэв* (исследовались H, D, Li, B, Be, C, N, O, Al, S, Cl) в различных геометрич. условиях. Полученные из опытных данных значения полных сечений включают в себя сечения всех процессов, за исключением кулоновского рассеяния, которое учитывалось спец. поправкой. Значения сечений, исправленные на кулоновское рассеяние и измеренные в различных геометрич. условиях, экстраполировались к нулевому телесному углу (или к нулевому значению угла рассеяния). Полное сечение *pp*-рассеяния не изменяется с энергией и согласуется с данными других исследований. Оценка дифференциального сечения дает величину 3,6 *мбарн* для 315 *Мэв* и 3,4 *мбарн* для 208 *Мэв*. Сравнение результатов данной работы с сечениями для нейтронов соответствующей энергии свидетельствует в пользу гипотезы зарядовой симметрии. Результаты по полным сечениям согласуются с вычислениями по оптич. модели, если положить, что радиус ядра равен $R = 1{,}23\ A^{1/3}\cdot 10^{-13}$ *см* и коэфф. поглощения $K = 0{,}5\cdot 10^{13}$ *см*$^{-1}$. В. М.

18423. **Попытка обнаружения ядра H^4 среди продуктов расщепления углерода протонами с энергией 300 *Мэв*.** Реут А. А., Коренченко С. М., Юрьев В. В., Понтекорво Б. М., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 4, 723—725

Авторы считают, что вся совокупность теоретич. и эксперим. фактов говорит в пользу того, что β-активное ядро H^4 не существует. С. К.

18424. **Захват электрона медленным ионом He^+ в гелии.** Джэксон (Electron capture by slow singly charged Helium ions in helium. Jackson J. David), Canad. J. Phys., 1954, **32**, № 1, 60—64 (англ.)

Проведен расчет сечений захвата электрона He^+ в He. Скорость He^+ в He считается малой по сравнению с орбитальными скоростями электронов. В этом предположении сечение резонансного обмена зарядами He^+ и He вычисляются по ф-ле: $\sigma = 2\pi\int_0^\infty P(p)\,p\,dp$, где $P(p) = \sin^2(^1/_2)(\eta_+ - \eta_-)$; $^1/_2(\eta_+ - \eta_-)$ зависит от параметра столкновения p и относительной скорости He^+ и He v/v_0. Зная значение v/v_0, можно вычислить сечение при помощи кривой зависимости $v(\eta_+ - \eta_-)/2v_0$ от p для $200\ \text{эв} \leqslant E \leqslant 100\ \text{кэв}$. В интервале между 200 *эв* и 100 *кэв* сечение удовлетворяет ф-ле: $\sigma/\pi a_0^2 = 7{,}94 - 2{,}35\lg_{10}E(\text{кэв})$. Результаты хорошо согласуются с экспериментом. Близкие результаты получены в работе (Фурсов О. Б., Ж. эксперим. и теор. физики, 1951, **21**, 1001). Г. С.

18425. **Упругое рассеяние α-частиц на С.** Битнер, Моффат (Elastic scattering of alpha particles by carbon. Bittner J. W., Moffat R. D.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 2, 374—377 (англ.)

Измерялось дифференциальное сечение упругого рассеяния α-частиц с E 4—7,6 *Мэв* на С. α-Частицы ускоряемые электростатич. генератором, проходили через магнитный анализатор и 90° электростатич. анализатор с энергетич. разрешением 0,15%. Камера рассеяния наполнялась пропаном, являвшимся газовой мишенью. Рассеянные α-частицы регистрировались пропорциональными счетчиками. Фазовый анализ данных указывает на наличие в O^{16} уровней со следующими энергиями, угловыми моментами и четностями: 10,36 *Мэв*, $J = 4^+$; 11,25 *Мэв*, $J = 0^+$; 11,51 *Мэв*, $J = 2^+$; 11,62 *Мэв*, $J = 3^-$ и 12,43 *Мэв*, $J = 1^-$. Эксперим. результаты

сравниваются с системой уровней, предсказываемой α-частичной моделью ядра O^{16}. Е. Р.

18426. Некоторые свойства ядра массы 19. Джонс, Филлипс, Джонсон, Уилкинсон (Some properties of nuclei of mass 19. Jones G. A., Phillips W. R., Johnson C. M. P., Wilkinson D. H.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 2, 547 (англ.)

Исследованы свойства некоторых состояний ядра массы 19. Для этого рассмотрено кулоновское возбуждение F^{19} α-частицами, e^+-распад Ne^{19} и e^--распад O^{19}. Получена схема распада, из которой следует, что основное состояние N^{19} имеет спин и четность ($^1/_2$ +). Пределы значений *ft* для распада F^{19} на возбужденные состояния получены из отсутствия γ-лучей малой энергии. Найдены спины и четности для первых двух возбужденных состояний F^{19}. Измерены следующие E_γ $1{,}366 \pm 0{,}008$ *Мэв*, $199{,}6 \pm 1{,}5$ *кэв*, $111{,}5 \pm 1{,}5$ *кэв*. Г. С.

18427. Гамма-лучи из распада Na^{25}. Иверсен, Коски (Gamma rays in the decay of Na^{25}. Iwersen John E., Koski W. S.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 5, 1307 (англ.)

При помощи изучения γ-спектра Na^{25} показано, что γ-кванты с *E* 0,98; 0,59; 0,41 и 0,46 2 *Мэв* связаны с распадом. $T_{1/2}$ для этого распада, измеренный с помощью сцинтилляционного спектрометра, содержащего J(Tl)-кристалл, найден равным 60 ± 2 сек. Полученные излучения согласуются со схемой уровней Mg^{25}. Г. С.

18428. Разность масс $A^{41} — K^{41}$. Клёйвер, Ван-дер-Лён (The mass difference $^{41}Ar—^{41}K$. Kluyver J. C., Van der Leun C.), Physica, 1955, **21**, № 7, 604 (англ.)

Исследовалось γ-излучение Ar^{41}, сопровождающего его β-распад, с помощью сцинтилляционного спектрометра с кристаллом NaJ (Tl). Для энергии γ-излучения получено значение $1{,}298 \pm 0{,}01$ *Мэв*. Используя данные о максим. энергии β-лучей, авторы получили для разности масс $Ar^{41}— K^{41}$ следующее значение: $1{,}245\,(E_\beta) + 1{,}298\,(E_\gamma) = 2{,}543 \pm 0{,}011$ *Мэв*. М. Ш.

18429. Коэффициенты внутренней конверсии Nb^{95}, Zn^{65} и Sc^{46}. Стеркен, О'Фрайел, Уибер (The internal conversion coefficients of Nb^{95}, Zn^{65} and Sc^{46}. Sturcken E. F., O'Friel Z., Weber A. H.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 5, 1053—1056 (англ.)

Значения коэфф. внутренней конверсии Nb^{95} и Sc^{46} N_e/N_γ, полученные непосредственным сравнением квадратур кривых внутренней конверсии и β-спектра (в скобках *E* в *Мэв*): Mo^{95} (0,77) $[2{,}05 \pm 0\ 13]\cdot 10^{-13}$; Ti^{46} (1,12) $[1{,}34 \pm 0{,}15]\cdot 10^{-4}$; Ti^{46} (0,89) $[2{,}60 \pm 0{,}50]\cdot 10^{-4}$, находятся в хорошем согласии с значениями, полученными методом работы (Thomas R. G., Lauritsen T., Phys. Rev., 1952, 88, 969), дающей возможность интерпретировать результаты β^--спектра фотоэлектрич. и комптоновской конверсий. Изотопы Mo^{95} и Ti^{46} соответствуют материнским ядрам Nb^{95} и Sc^{46}. Г. С.

18430. Измерение коэффициентов внутренней конверсии γ-лучей Sr^{87*}, In^{113*}, In^{115*} и V^{51*} на электронах атомов. Эстулин И. В., Моисеева Е. М., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **28**, № 5, 541—546

Определены полные коэфф. внутренней конверсии γ-лучей Sr^{87*}, In^{113*}, In^{115*} и V^{51*} на электронах атомов путем прямых измерений числа электронов и γ-квантов, излучаемых источником. Из величин коэфф. ($0{,}26 \pm 0{,}03$; $0{,}39 \pm 0{,}04$; $0{,}9 \pm 0{,}6$ и $3{,}1 \pm 0{,}2$) 10^{-3} следует, что переходы Sr^{87*}, In^{113*}, In^{115*} и V^{51*} являются соответственно 2^5-польным и квадрупольным электрическими переходами. Вычисления ведутся в борновском приближении. Переход $V^{51*} \to V^{51}$ является переходом типа $f_{5/2} \to f_{7/2}$. Р. Ф.

18431. Изучение распада Pd^{103}. Авиньон, Михалович, Буше (Étude de la désintégration du ^{103}Pd. Avignon P., Michalowicz A., Bouchez R.), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 5, 404—410 (франц.)

Изучение Pd^{103} исследовалось при помощи β-спектрометра с тонкой магнитной линзой и люминесцентного (сцинтилляционного) γ-спектрометра. Обнаружены γ-линии 40 *кэв* ($1{,}7\cdot 10^{-3}$); 53 *кэв*; 65 *кэв* ($3\cdot 10^{-5}$); 300 *кэв* ($\sim 2\cdot 10^{-4}$); 365 *кэв* ($2\cdot 10^{-3}$); 498 *кэв* ($3{,}6\cdot 10^{-4}$). Переход с уровня 40 *кэв* на основной у Rh^{103} является переходом *E*3 и ему соответствует $\alpha_k \approx 40$ и $\alpha_L \approx 470$. Для *K*-захвата из основного состояния Pd^{103} на уровень 40 *кэв* Rh^{103} величина $ft \approx 10^6$. 3-й и 4-й уровни Rh^{103} (299 и 364 *кэв*) являются вращательными уровнями. Для всех уровней Rh^{103} приведены моменты кол-ва движения и четности. Делается вывод, что Pd^{103} находится в состоянии $^7/_2{}^+$, как это и следует из модели оболочек. Б. Г.

18432. Возбужденные состояния Ce^{140}. Болотин, Прüэтт, Роггенкамп, Уилкинсон (Excited states of Ce^{140}. Bolotin Herbert H., Pruett Charles H., Roggenkamp Paul L., Wilkinson Roger G.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 62—67 (англ.)

С помощью сцинтилляционного и магнитного β-спектрометров, а также методом совпадений подтверждено, что последовательно расположенные возбужденные уровни Ce^{140} обладают энергиями 1,60; 2,09; 2,42 и 2,53 *Мэв*. Приведены полученные значения энергий и относительных интенсивностей γ-линий, соответствующих переходам между этими уровнями. β-Спектр, полученный авторами, согласуется с опубликованными ранее. Оценены коэфф. внутренней конверсии и *K/L*-отношения для наиболее интенсивных γ-лучей. Изучена угловая корреляция между четырьмя парами каскадных γ-лучей. Полученные результаты вместе с данными по β-активности и внутренней конверсии лучше всего согласуются с предположением, что спины и четности основного и первых трех возбужденных состояний ядра Ce^{140} равны соответственно 0, 2+, 4+ и 3+. Однако результаты опыта не противоречат предположению, что указанные состояния характеризуются как 0,2+, 4+ и 4+, соответственно. И. В.

18433. Радиоактивность Sm^{153} и Eu^{155}. Ли, Кац (Radioactivity of Sm^{153} and Eu^{155}. Lee M. R., Katz R.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 1, 155—159 (англ.)

Излучение Sm^{153} и Eu^{155} исследовано с помощью магнитного β-спектрометра-спектрографа с полукруговой фокусировкой. При фиксированном поле прибор работал как спектрограф, при фиксированном радиусе (15 *см*) — как спектрометр. В последнем случае регистрация производилась торцовыми счетчиками. Энергия γ-лучей определялась из независимых измерений энергии конверсионных электронов на спектрометре и на спектрографе. Установка градуировалась по γ-излучению Cs^{137} (0,661 *Мэв*). Исследованные источники были получены облучением в ядерном реакторе самария, обогащенного изотопом Sm^{152} (до 89,9%) или Sm^{154} (до 92,1%). Источники наносились равномерным слоем толщиной 0,075—0,10 *мг/см*² на коллодионную подложку 8 *μг/см*². $T_{1/2}$ Sm^{153}, измеренный по распаду в течение недели, равен $47{,}0 \pm 0{,}3$ часа. В β-спектре Sm^{153} найдены 3 компоненты с $E_{макс}$ $0{,}255 \pm 0{,}010$, $0{,}685 \pm 0{,}005$ и $0{,}795 \pm 0{,}005$ *Мэв* и относительными интенсивностями 9; 70 и 21%. Соответствующие значения lg(*ft*) равны 6,0; 6,5 и 7,3. Авторы предполагают наличие четвертой компоненты с $E_{макс}$ 0,62 *Мэв* и интенсивностью $< 6\%$ и при-

водят схему распада Sm^{153}, хорошо согласующуюся с полученными ими данными и с теорией ядерных оболочек. Р. Ф.

18434. **Среднее число нейтронов, испускаемых при спонтанном делении Cm^{244}. Хиггинс, Крейн, Ганн** (Average number of neutrons per spontaneous fission of Cm^{244}. Higgins G. H., Crane W. W. T., Gunn S. R.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 183 (англ.)

Образцы Cm^{244} помещались в насыщ. р-р сульфата марганца, выполнявшего роль замедлителя и поглотителя, и погруженным счетчиком измерялась равновесная активность Mn^{56}, образующегося в результате захвата нейтрона ядрами Mn^{55}. Найденное значение среднего числа нейтронов на деление равно $2,60 \pm 0,11$. И. В.

18435. **Схема распада природного Lu^{176}. Арнолд, Сугихара** (The decay scheme of natural lutetium 176. Arnold James R., Sugihara Thomas), Phys. Rev., 1953, **90**, № 2, 332 (англ.)

Установлено, что β-распад Lu^{176} ($E_{макс}$ 0,4 *Мэв*) сопровождается двумя каскадными γ-квантами с энергиями 200 ± 20 *кэв* и 320 ± 20 *кэв*. Обнаружена также линия 50 ± 10 *кэв*, которая, повидимому, является рентгеновским *K*-излучением гафния (продукта распада лютеция). Д. В.

18436. **Внутренняя конверсия на *L*-подоболочках. Суон, Хилл** (Internal conversion in the L-subshells. Swan J. B., Hill R. D.), Austral. J. Phys., 1953, **6**, № 4, 371—379 (англ.)

С помощью магнитного спектрометра определены относительные интенсивности конверсионных линий для трех *L*-подоболочек при переходах в Ta^{181} (133 *кэв*), Os^{186} (137 *кэв*), Ir^{191} (129 *кэв*) и Tl^{203} (279 *кэв*). Полученные данные, а также аналогичные данные для переходов в Hg^{198} (411 *кэв*) и Hg^{199} (159 *кэв*), приведенные в работе Михелича (Mihelich J. W., Phys. Rev., 1952, **87**, 646), сравниваются с результатами работы Гельмана и др. (Gellman H. и др., Phys. Rev., 1952, **85**, 944), в которой расчеты коэфф. конверсии на трех *L*-подоболочках для переходов типа *E*1, *E*2 и *M*1 даны в релятивистском приближении, но без учета поправок на экранирование. Сравнение показывает хорошее согласие опытных и теоретич. данных. Переходы *E*1, *E*2 и *M*1 в Ta^{181}, Os^{186}, Hg^{198} и Hg^{199} следует, на основании данных о времени жизни, о значении коэфф. конверсии на *K*-оболочке и об отношении *K*/*L*, считать переходами типа *E*2. Сравнение опытных значений $L_I : L_{II} : L_{III}$ и теоретич. значений этого отношения подтверждает этот вывод. Переходы в Tl^{203} и Ir^{191} являются переходами типа $M1 + E2$. Этот факт подтверждается также сравнением опытных и теоретич. значений $L_I : L_{II} : L_{III}$. Сравнение вычислений авторов с эмпирич. кривыми Голдхабера и Суньяра (Goldhaber M., Sunyar A. W., Phys. Rev., 1951, **83**, 906) показывает, что последние нуждаются в изменении, особенно для малых *Z*. Для данного Z^2/E (*Z* — заряд ядра, *E* — энергия перехода) отношение *K*/*L* возрастает с уменьшением атомного номера. И. Л.

18437. **О выходе деления и звездообразования при захвате π^--мезонов ядрами U, Bi и W. Перфилов Н. А., Ложкин О. В., Шамов В. П.**, Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 3, 417—419

С помощью трехслойных фотопластинок изучались соотношения между вероятностями деления и звездообразования для ядер U, Bi и W при захвате ими медленных π^--мезонов. Получены следующие отношения вероятностей деления и звездообразования: 0,3 для U, около 0,02 для Bi и менее 0,002 для W. Из полученных данных следует, что при энергии возбуждения ∼100 *Мэв* (при захвате медленного π^--мезона) наибольшую вероятность имеет процесс испускания частиц из ядра (в основном нейтронов). Это приводит к понижению энергии возбуждения ядра, и, вследствие роста Z^2/A, увеличивается вероятность других процессов, а именно: испускания γ-квантов и деления. Для U вероятность деления после испускания 8—9 нейтронов будет преобладающей. Для ядер с меньшим *Z* сумма вероятностей излучения частиц и γ-квантов всегда будет больше вероятности деления. Деление U и Bi не противоречит эмиссионной теории, так как после испускания 7—8 нейтронов порог деления Bi снижается до ∼7 *Мэв*, после чего ядро имеет определенную вероятность деления. Деление W, если считать, что оно установлено, происходит с возбужденного уровня, который расположен значительно выше уровня, соответствующего делению согласно эмиссионной теории. И. Б.

18438. **Изомерия Pb^{206}. Олбергер, Прайс** (Isomerism in Pb^{206}. Alburger D. E., Pryce M. H. L.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 2, 514—515 (англ.)

С помощью магнитного спектрометра изучался спектр конверсионных электронов Pb^{206}, возникающего из Bi^{206} в результате электронного захвата (Bi^{206} был химически выделен из свинцовой пластины, облученной дейтронами с *E* 16 *Мэв*). Изомер Pb^{206} (пятый возбужденный уровень; *E* 2200,3 *кэв*, спин и четность 7^-) переходит либо на четвертый, либо на третий возбужденный уровень Pb^{206} с испусканием γ-квантов с *E* 202,5 или 516,1 *кэв* соответственно. По *K*/*L*-отношению можно предполагать, что оба перехода относятся к типу *E* 3. Поэтому указанным уровням следует приписать спин и четность $4+$. $T_{1/2}$ изомера определялся изучением запаздывающих совпадений γ-квантов, испускаемых до изомерного перехода (следующих мгновенно за *K*-захватом), с γ-квантами, испускаемыми при изомерном переходе (или при γ-переходах, мгновенно следующих за изомерным). Определенный таким образом $T_{1/2}$ изомера Pb^{206} оказался равным 145 ± 15 μ*сек*. Ю. Х.

18439. **Спектр γ-лучей Po^{209}. Даггетт, Гров** (Gamma-ray spectrum of polonium-209. Daggett E. H., Grove G. R.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 1—2 (англ.)

Полониевый образец (Po^{208}, Po^{209} и следы изотопа Po^{210}) был получен путем бомбардировки висмутовых мишеней протонами с энергией 20 *Мэв*. В спектре γ-лучей, изученном с помощью люминесцентного γ-спектрометра, обнаружено существование γ-лучей с энергиями приблизительно 270, 570 и 865 *кэв*. γ-Лучи Po^{210} с энергией 803 *кэв* не были зарегистрированы. Полученный спектр приписан Po^{209}, так как Po^{208} при распаде не испускает γ-излучения. Методом совпадений установлено, что только γ-лучи с энергиями 270 и 570 *кэв* находятся в каскаде и что их относительная интенсивность приблизительно равна интенсивности γ-лучей с энергией 865 *кэв*. И. В.

18440. **Конверсионный спектр RaD. Башилов А. А., Джелепов Б. С., Червинская Л. С.**, Изв. АН СССР, сер. физ., 1953, **17**, № 4, 428—436

Конверсионный спектр RaD изучался с помощью кэтрона — спектрометра с неоднородным магнитным полем. В счетчик попадали электроны, начиная с 1 *кэв*. Источником служил находившийся в равновесии осадок Ra (D + E + F) активностью 30 μ*кюри*. Числа конверсионных электронов на 100 распадов для ядерного перехода 46,7 *кэв* RaE равны: 39 ± 1 (линия L_I); 6 ± 1 (L_{II}); $0,35 \pm 0,01$ (L_{III}); 10 ± 1 (*M*); $2,3 \pm 0,1$ (*N*); $0,82 \pm 0,07$ (0); 58 ± 3 (ΣLMNO). Число распадов RaD определялось по площади, ограниченной β-спектром RaE, находившегося в равновесии с RaD. Полученное из экспери-

мента отношение интенсивностей L_{II}/L_I и L_{III}/L_I однозначно определяет переход с энергией 46,7 *кэв* как магнитный дипольный и находится в удовлетворительном согласии с теорией. Поскольку полное число электронов конверсии на сто распадов равно 58, а число неконвертированных γ-квантов заключено между 2 и 4, β-спектр RaD необходимо считать сложным. Кроме описанных конверсионных линий, авторы обнаружили линию с энергией 31,9 *кэв*, происхождение которой остается невыясненным. Наблюдены оже-электроны *L*- и *M*-серии, расположенные в области 1,2—14,3 *кэв*. Несмотря на тщательные поиски не обнаружен ядерный переход с энергией 7,5 *кэв* у RaD, который наблюдался у авторов ряда работ. Л. Г.

18441. **Сечение деления U^{234}.** **Ламфер** (Fission cross section of uranium —234. Lamphere R. W.). Phys. Rev., 1953, **91**, № 3, 655—658 (англ.)

С помощью двойной ионизационной камеры измерено сечение деления U^{234} в области энергии нейтронов 0,350—4 *Мэв*. Моноэнергетич. нейтроны получались по р-ции T (*p*, *n*) путем бомбардировки тритиевой газовой мишени протонами, ускоренными с помощью генератора Ван-де-Граафа до 5 *Мэв*. В результате измерений было найдено, что сечение деления U^{234}, начиная с порога деления, равного 350 *кэв*, быстро возрастает до величины 1,3 *барн* и остается равным этой величине в области энергий 2—4 *Мэв*. Кривая зависимости сечения от энергии имеет два минимума глубиной 13 и 7% при 1,08 и 2,30 *Мэв* соответственно, которые пока не объяснены. В. Л.

18442. **Правило отбора по изотопическому спину для электрических дипольных переходов. Мак-Дональд** (Isotopic spin selection rule for electric dipole transitions. MacDonald William M.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 1, 60—65 (англ.)

Чистота состояний, задаваемых изотопич. спином в ядре, дает правила отбора для *E*1-переходов. Нарушение правил отбора дает возможность экспериментально наблюдать примеси в ядерных состояниях по изотопич. спину, что дает возможность предсказывать ширину линий незапрещенного правилом отбора *E*1-излучения. Показано, что высшие поправки к правилам отбора для *E*1-переходов малы по сравнению с величиной примеси по изотопич. спину. Правило отбора для *E*1-переходов может быть хорошим критерием зарядной инвариантности. Г. С.

18443. **Радиационный *K*-захват для запрещенных переходов. Туровцев В. В., Шапиро И. С.**, Докл. АН СССР, 1954, 95, № 4, 777—779

Для того чтобы использовать радиационный *K*-захват для целей ядерной спектроскопии, необходимо знать теоретич. форму спектра. Рассмотрены переходы первого порядка запрещения для векторного и тензорного вариантов *K*-захвата. Получены формы спектров для разрешенных и запрещенных переходов в тензорном варианте для $\Delta I = \pm 2$. Вычисление ведется в борновском приближении. Область применимости приведенных выше результатов ограничена легкими ядрами. Вероятности *K*-захвата, полученные в работе, согласуются с эксперим. данными. Г. С.

18444. **Тонкая структура при делении U^{233}. Стейнберг, Гленденин, Инграм, Хейден** (Fine structure in U^{233} fission. Steinberg E. P., Glendenin L. E., Inghram M. G., Hayden R. J.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 3, 867—868 (англ.)

Авторами ранее было показано существование тонкой структуры в кривой распределения по массам легкой группы осколков деления U^{235}, вызванного тепловыми нейтронами (Phys. Rev., 1951, **84**, 860). Аномально большой выход осколков с массой 100 объясняется существованием замкнутой оболочки из 82 нейтронов в соответствующем тяжелом осколке с массой ~134. Радиохим. и масс-спектрометрич. исследование выхода изотопов Zn, Mo и Ru при делении U^{233} тепловыми нейтронами показало, что в этом случае наибольшее отклонение от плавной кривой распределения приходится на массу 99. Соответствующие тяжелые осколки имеют массу ~ 133 и содержат 82 нейтрона. Как было показано ранее (РЖХим, 1955, 48215) тонкая структура легкой группы осколков спонтанного деления Cm^{242} наблюдается в районе массы 105, которая также соответствует оболочке из 82 нейтронов. В. К.

18445. **Выход продуктов спонтанного деления урана и тория. Уэтерилл** (Spontaneous fission yields from uranium and thorium. Wetherill George W.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 4, 907—912 (англ.)

Исследовалась относительная распространенность изотопов Xe и Kr в минералах, содержащих U и Th. Анализ Xe и Kr, выделенных из эвксенита, дал кривую выхода изотопов этих элементов при спонтанном делении U^{238}, так как примеси в этом минерале сильно поглощающих нейтроны редких земель позволяют пренебречь р-цией U (*n*, *f*). Вклад от других источников деления [космич. лучи, р-ция (α, *h*), деление U^{238} быстрыми нейтронами и γ-квантами], по оценке авторов, также пренебрежимо мал. Кривая выхода продуктов спонтанного деления U^{238} более асимметрична, чем кривая деления U^{235} под действием нейтронов. Полученные результаты указывают на тонкую структуру кривой выхода около массы 132, связанную с предпочтительным образованием осколков деления, содержащих 50 протонов и 82 нейтрона. Р. Ф.

18446. **Поляризация на изолированных резонансах. Саймон, Уэлтон** (Polarization from isolated resonances. Simon A., Welton T. A.), Phys. Rev., 1954, **94**, № 4, 943—944 (англ.)

Выясняются условия, при которых возможна заметная поляризация нуклонов в р-ции, обусловленная процессом, при котором распад или образование промежуточного ядра поисходит через два канала р-ции, отличающиеся спинами или орбитальными угловыми моментами. Г. Д.

18447. **Деление и полные сечения Th^{232}, U^{235} и U^{238} для протонов с энергией 22 *Мэв*. Мак-Кормик, Коэн** (Fission and total reaction cross sections for 22-Mev protons on Th^{232}, U^{235}, and U^{238}. McCormick G. H., Cohen B. L.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 3, 722—724 (англ.)

Радиохимическими методами измерены абсолютные функции возбуждения для (*p*, *f*)-р-ций в Th^{232}, U^{235} и U^{238}. При E_p 21,5 *Мэв* сечения равны: 0,83; 1,31 и 1,28 *барн*, соответственно (± 15%). Сечения для (*p*, *xn*) р-ций в U^{238} найдены малыми. Так, напр., при E_p 21,5 *Мэв* $\sigma_{(p,\,xn)}$ р-ций равно 32 ± 13 *мбарн*, а $\sigma_{(p,\,n)}$ р-ции при E_p 14 *Мэв* равно 4 ± 2 *мбарн*. Для Th^{232}. $\sigma_{(p,\,3n)}$ при E_p 21 *Мэв* составляет 35% от $\sigma_{(p,\,f)}$. Из величин полных сечений определены радиусы ядер Th^{232}, U^{235} и U^{238}, которые удовлетворяют следующему соотношению: $R = (1{,}55 \pm 0{,}1)\, A^{1/3} \cdot 10^{-13}$ *см*. Полученное значение константы r_0 значительно больше, чем это следует из опытов по рассеянию электронов и из данных по тонкой структуре рентгеновских спектров мезоатомов. Это различие констант обсуждается в работе. Е. Р.

18448. **Сечение образования In^{115m} и Au^{197m} при неупругом рассеянии нейтронов. Мартин, Дайвен, Ташек** (Cross sections for production of In^{115m} and Au^{197m} by inelastic scattering of neutrons. Martin H. C., Diven B. C., Taschek R. F.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 1, 199—204 (англ.)

Измерено сечение образования изомеров In^{115m} и Au^{197m} в результате неупругого рассеяния нейтронов в интервале энергии нейтронов от пороговой до 5,5 *Мэв*. Нейтроны получались при бомбардировке газовых мишеней из T и D протонами и дейтронами, ускоренными на электростатич. генераторе. Переход в Au^{197m}, сопровождающийся γ-излучением с E 130 *кэв*, характеризуется большим коэфф. внутренней конверсии (∼ 24). Определялась абсолютная величина сечений. Кривая возбуждения реакции $In^{115}(n, n')In^{115m}$ имеет порог ∼0,44 *Мэв*. Ход кривой до E 1,8 *Мэв* совпадает с результатами, опубликованными ранее (РЖФиз, 1954, 8677), а величины сечений в интервале от 2 до 4 *Мэв* — с результатами Коэна (Cohen S. G., Nature, 1948, **161**, 475). При $E \sim 1$ и 1,35 *Мэв* наблюдаются аномалии при возбуждении In^{115m} под действием тормозного излучения. Это позволяет предполагать наличие уровней при E 0,96 и 1,3 *Мэв*, что согласуется также и с результатами, полученными по β-распаду Cd^{115}. Авторы пытаются объяснить различие максим. сечений для In и Au при помощи учета метастабильных состояний. И. С.

18449. **Теория дейтронных реакций срыва. Франсис, Уотсон** (The theory of the deuteron stripping reactions. Francis N. C., Watson K. M.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 2, 313—317 (англ.)

Дейтронные р-ции срыва исследуются с точки зрения задачи многих тел. Два возможных метода исследования: метод работы (Butler S. T., Proc. Roy. Soc., 1951, **208**, 559) и метод, основанный на использовании борновского приближения получены в настоящей работе как два предельных случая одной модели. Взаимодействие работы первого метода сводится к потенциальной яме, в которой движется дейтерон. Исходная модель описывается ур-нием многих тел, которое решается формально точно. Г. С.

18450. **Теория реакций (*d*, *p*) и (*d*, *n*). I. Общая теория, в которой кулоновские эффекты не учитываются. Грант** (Theory of (d, p) and (d, n) reactions I: General theory ignoring coulomb effects. Grant I. P.), Proc. Phys. Soc., 1954, **A67**, № 11, 981—989 (англ.)

Сечения р-ций (*d*, *p*) вычислены при помощи функций Грина. Задача сводится к рассеянию протона потенциальной ямой, совпадающей с ямой гармонич. осциллятора. Образование промежуточного ядра изучено с помощью формального выражения для амплитуды порождения протонов с заданными компонентами спина. Выражение задается видом представлений, по которым преобразуются собственные функции углового момента. Рассмотрена поляризация вылетающих частиц. Найдены поправки к (*d*, *p*)-сечениям, связанные с упругим взаимодействием испущенных частиц с ядром. Результат зависит от структуры ядра. В вычислениях не учитываются члены, описывающие переходы в промежуточные состояния. Г. С.

18451. **Изобарная триада Cr^{48}— V^{48}— Ti^{48}. Шелайн, Уилкинсон** (Isobaric triplet Cr^{48} — V^{48}— Ti^{48}. Sheline Raymond K., Wilkinson Joseph R.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 165—168 (англ.)

Cr^{48} получен по р-ции $Ti^{46}(\alpha, 2n)Cr^{48}$. Определено, что Cr^{48} распадается посредством электронного захвата (E 1,30 *Мэв*), который сопровождается высвечиванием двух каскадных γ-квантов (E_γ 118 и 307 *кэв*). Показано, что в γ-спектрах по мере распада Cr^{48} появляются γ-лучи дочернего изотопа V^{48}. Период полураспада Cr^{48} найден равным 24 ± 1 час. Предложена схема распада для изобарной триады Cr^{48} — V^{48} — Ti^{48}. С помощью предложенной схемы распада вычислены массы ядер Cr^{48} и V^{48}, равные 47,96934 ± 22 и 47,96749 ± 7 соответственно. Р. Ф.

18452. **Замечание о реакции $B^{10}(\alpha, p)C^{13}$. Маннинг, Сингх** (A note on the $^{10}B(\alpha, p)^{13}C$ reaction. Manning G., Singh B.), Proc. Phys. Soc., 1953, **A66**, № 9, 842—843 (англ.)

В некоторых работах был обнаружен уровень с энергией возбуждения ∼ 0,7 *Мэв* у ядра C^{13}; однако другие работы не подтвердили существование этого уровня. В данной работе проведено эксперим. исследование р-ции $B^{10}(\alpha, p)C^{13}$ в улучшенных условиях: использовался хорошо монохроматизованный пучок α-частиц от электростатич. генератора, применялась тонкая мишень B^{10} (∼ 5 *μг/см²*). Р-ция исследовалась в диапазоне энергий α-частиц 0,5—1,5 *Мэв*. Протоны с энергиями, соответствующими образованию ядра C^{13} в состоянии с энергией возбуждения 0,7 *Мэв*, не обнаружены (с точностью до 2% от интенсивности основной группы при энергиях α-частиц 1,14 *Мэв* и с точностью до 0,5% при энергии 1,54 *Мэв*). И. Ш.

18453 К. **Русско-английский словарь по ядерной физике и технике. Ершов Н. Н., Семенов Ю. В., Черный А. И.** Ин-т науч. информации АН СССР, М., 1955, 351 стр., 12 р.

18454 К. **Ядерная физика высоких энергий. Труды пятой ежегодной Рочестерской конференции, январь 31 — февраль 2, 1955. Нойс, Хафнер, Екутили, Рац** (High energy nuclear physics. Proceedings of the Fifth Annual Rochester Conference, January 31 — February 2, 1955. Noyes H. P., Hafner E. M., Yekutieli G., Raz B. J. (Comp., Ed.), High Energy Nuclear Phys., 198 p.) (англ.)

18455 Д. **Влияние структуры протона на сверхтонкое взаимодействие в водороде. Моллеринг** (The effect of the structure of the proton on the hyperfine interaction in hydrogen. Moellering William Marshall. Doct. diss., Univ. Illinois, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 1, 140—141 (англ.)

См. также: Элементар. частицы, атомное ядро 15321, 15322. Ядерная аппаратура 15528, 15529. Радиоактивные изотопы 15533

АТОМ

18456. **Квантовая теория систем многих частиц I. Физические интерпретации, основанные на применении матриц плотностей; естественные одноэлектронные функции; проблема сходимости в методе взаимодействия конфигураций. II. Изучение приближения Хартри — Фока. Левдин** (Quantum theory of many-particle systems. I. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction. II. Study of the ordinary Hartree - Fock approximation. Löwdin Per-Olov), Phys. Rev., 1955, **97**, № 6, 1474—1508 (англ.)

Сообщение I. Элементы матрицы плотности порядка p для системы N частиц в состоянии, описываемом волновой функцией $\Psi(x_1x_2\ldots x_N)$, определяются ф-лой: $\Gamma^{(p)}(x_1'x_2'\ldots x_p' | x_1x_2\ldots x_p) = \int \Psi(x_1'\ldots x_p'x_{p+1}\ldots x_N) \times \overline{\Psi}(x_1x_2\ldots x_N)\,dx_{p+1}\ldots dx_N$ (1). Диагональные элементы интерпретируются как плотности вероятности для координат и спинов p частиц системы. Соответствующие физ. величинам эрмитовские операторы представляются в виде $\Omega = \Omega_0 + \sum_i \Omega_i + (1/2!)\sum'_{ij}\Omega_{ij} + \ldots$, где $\Omega_{i_1i_2\ldots i_m}$ m-электронный оператор, действую-

щий на m частиц системы, и показывается, что для определения среднего значения Ω не требуется знать функцию Ψ, а достаточно знать матрицу плотности порядка p, если оператор Ω не содержит членов, действующих больше чем на p частиц. Вводится в рассмотрение полная ортонормальная система одноэлектронных функций $\psi_k(x)$ и для волновой функции всей системы пишется разложение: $\Psi(x_1x_2\ldots x_N) = \Sigma_K C_K \times \Psi_K(x_1x_2\ldots x_N)$ (2), где K соответствует определенной конфигурации, т. е. определенному набору N индексов одноэлектронных функций, а $\Psi_K(x_1x_2\ldots x_N)$ есть определитель Слетера, соответствующий этой конфигурации. Коэффициенты $C_K = C(k_1k_2\ldots k_N)$ рассматриваются как элементы волновой функции в пространстве конфигураций, в котором также определяются элементы матриц плотности через волновые функции C_K. В результате изучения свойств матриц плотности принцип Паули формулируется в обобщенном виде. Метод наложения конфигурации рассматривается как метод разыскания собственной функции оператора Ω в виде бесконечного ряда (2). Используя вариационный принцип, для определения коэффициентов C_K, получаем бесконечную систему линейных алгебраич. ур-ний. Соответствующие собственные значения определяются из векового ур-ния. Показывается, что если в качестве функций $\psi_k(x)$ базисной системы взять «естественные» одноэлектронные функции $\chi_k(x)$, определяемые из условия, что выраженная через них матрица плотности 1-го порядка имеет диагональный вид, то ряд (2) может сводиться к нескольким слагаемым. В предельном случае, когда всего N собственных значений матрицы плотности отличны от нуля и равны единице, разложение (2) сводится к одному слагаемому, что соответствует приближению Хартри — Фока (ПХФ). Рассматривается случай конечного числа M базисных функций $\psi_k(x)$, где $M > N$, и из вариационного принципа для определения этих функций выводится система нелинейных интегро-дифференциальных ур-ний, являющаяся расширением системы ур-ний Хартри — Фока (3). Устанавливается связь обменных членов в ур-ниях этой системы с усредненным обменным потенциалом Слетера.

Сообщение II. ПХФ определяется как приближение, соответствующее представлению волновой функции системы одним определителем Слетера. В этом случае число базисных функций равно числу частиц системы. Рассматривается общий случай неортогональных базисных функций и определяется матрица плотности первого порядка $\rho(x_1, x_2)$. Эта матрица плотности является единственным инвариантом по отношению к линейным преобразованиям базисных функций, и знание ее достаточно для получения всех сведений о системе в рассматриваемом состоянии. В случае ортогональных базисных функций она совпадает с обычной дираковской матрицей плотности. Оператор, соответствующий (3) для собственной функции «многоэлектронного» оператора, может быть выражен через плотности; тогда каждое слагаемое его имеет вид, удобный для физ. истолкования. Через матрицу плотности выражается также усредненный обменный потенциал Слетера. Для плотности $\rho(x_1, x_2)$ может быть написано (3). Рассматривается способ решения (3) путем разложения собственной функции в ряд по системе заданных ортонормальных функций. Устанавливается связь такого способа с методом МО — ЛКАО в теории молекул и кристалла. Рассматриваются в ПХФ случаи ионизованных и возбужденных состояний. В заключение указывается, что в ПХФ нельзя рассматривать состояния, соответствующие случаям спинового или орбитального вырождения. М. П.

18457. Одноэлектронные энергии для атомов, молекул и твердых тел. Слейтер (One-electron energies of atoms, molecules, and solids. Stater J. C.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 4, 1039—1045 (англ.)

По эксперим. данным составлена таблица значений энергий одноэлектронных состояний, с которыми должны сравниваться энергетич. параметры в ур-ниях Хартри — Фока. Для внешних электронов эти значения определяются из спектроскопич. данных как разность значений термов, соответствующих рассматриваемым конфигурациям, усредненных по всем уровням мультиплета. Для определения значений энергии внутренних электронов используются рентгеноскопич. данные. При этом учитывается, что для рентгеновских термов, определяемых для кристаллов, нулевым уровнем является уровень Ферми, соответствующий краю полосы проводимости. Из рассмотрения данных для щел. металлов устанавливается, насколько ниже нуля энергии лежит уровень Ферми, и при внесении в таблицу рентгеновские данные увеличиваются на эту величину. Автор считает, что рассмотрение энергий одноэлектронных состояний, характеризующих свободный атом, сохраняет смысл и для кристалла этого элемента и для молекулы и что поэтому при обсуждении результатов их расчетов построенные таблицы также будут полезны. М. П.

18458. Одноэлектронные волновые функции ионов золота и таллия. Дуглас, Хартри Ренсиман (Atomic wave functions for gold and thallium. Douglas A. S., Hartree D. R., Runciman W. A.), Proc. Cambridge, Philos. Soc., 1955, **51**, № 3, 486—503 (англ.)

Приводятся результаты расчета методом самосогласованного поля без учета обмена одноэлектронных волновых функций ионов Au^{+}, Tl^{3+} в основном состоянии и иона Tl^{+} в основном и первом возбужденном состояниях. Величина вкладов, вносимых в поле замкнутыми электронными оболочками, первоначально оценивалась по результатам расчета самосогласованного поля Hg^{2+}. Описан способ «изменения масштаба», позволяющий, по крайней мере, для внутренних оболочек довольно точно экстраполировать на соседние атомы результаты расчета вкладов в поле от замкнутых электронных оболочек, а также одноэлектронные волновые функции, полученные для некоторого конкретного атома. Результаты такой экстраполяции используются в качестве исходных приближений при расчете методом самосогласованного поля. Указывается на преимущество такого способа действия по сравнению с использованием в качестве исходного поля Томаса — Ферми. М. П.

18459. О потенциалах возбуждения. Момджи Г. С., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 4, 719—722

Для объяснения зависимости между потенциалами возбуждения и валентностью автор дает следующую схему превращения атома в катион: отрыв электрона происходит при равенстве энергии хим. взаимодействия элементов первому потенциалу ионизации данного элемента. Если потенциалы возбуждения 2-го, 3-го и более глубоких электронов ниже потенциала ионизации 1-го электрона, то они выводятся из основного энергетич. состояния в ряд последовательных возбужденных состояний и, наконец, удаляются из атома. Валентная остановка произойдет на электроне, у которого $J > I_1$, I_1 — первый потенциал ионизации. J-разности между последовательными потенциалами более высоких порядков. Пределом ионизации атома будет электрон с потенциалом возбуждения, превышающим

максимально возможную энергию хим. взаимодействия элемента. Большая близость потенциалов валентных электронов сказывается в хим. поведении значительно более, чем тождественность внешних электронных оболочек. Так элементы различных групп, но с близкими рядами потенциалов возбуждения проявляют большое геохим. сходство. В подтверждение развитой точки зрения проведены многочисленные примеры. Для изоэлектронных катионов (ИЭК) с внешней оболочкой типа He, Ne и Ni предложена эмпирич. ф-ла для кристаллич. радиусом r_i, соответствующих координационному числу 6. $r_i = (\Sigma_n^{n=3} N_w - \Sigma_0^{n-1} N_w \pm 1/2)/в + n^2 + n - 4) + (N_w - 2{,}5n^2 + 8{,}5n - 16)/100$, где N_w — число электронов в оболочке иона, равное разности между порядковым номером и валентностью иона $(N - w)$, n — главное квантовое число валентного электрона (при четном n в числителе берется $+ {}^1/_2$), J — потенциал возбуждения внешнево электрона. Для ИЭК с внешней оболочкой типа Ar, Kr, Xe и радона $r_i = 67/(J + 16) + (1/100)(Zn^2 - 15n + 3)$. Для ИЭК типа Pd и Pt $r_i = -[17{,}5 - 3{,}5(n-4)] / (J + 4) + 0{,}29 + 0{,}05 (n - 4)$. Вычисленные по этим ф-лам значения для 50 катионов близки к величинам, определенным Л. Паулингом (Природа химической связи, 1947). Предельная валентность определяется произведением потенциала возбуждения на атомный или ионный радиус. Хим. средствами можно ионизовать атом и ион только в том случае, если $J_r < (J_r)_{кр}$. О. Ю.

18460. Высокочастотные коэффициенты ионизации в неон-аргоновых смесях. **М а к - Д о н а л д, М а т т ь ю с** (High-frequency ionization coefficients in neon-argon mixtures. M a c D o n a l d A. D., M a t t h e w s J. H.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 4, 1070—1073 (англ.)

Высокочастотные коэфф. ионизации ζ в неон-аргоновых смесях в широком диапазоне давлений определялись по ф-ле $\zeta = 1/E^2\Lambda^2$, где E — величина электрич. поля пробоя и Λ — характеристич. диффузионная длина. Эксперим. установка для измерения поля пробоя подробно описана ранее (MacDonald A. D. и др., Phys. Rev., 1949, **75**, 411; Canad. J. Phys., 1952, **30**, 565). Рабочая частота 2800 *Мгц*. Измерения проводились в медном резонаторе 0,473 *см* высоты. Во время измерений устанавливались давл. $2 \cdot 10^{-7}$ *мм* рт. ст. при отключенном насосе. Результаты опыта представлены в виде кривых, дающих зависимость поля пробоя от давления в различных неон-аргоновых смесях. Ход кривых согласуется с имеющимися данными, полученными при разряде в постоянном поле. Вычисленные из эксперим. данных ζ представлены графически как функции от E/p, где p — давление. В приложении приводится вывод условий пробоя для данного опыта. При выводе используется ранее найденная (Phys. Rev., 1949, **76**, 1634) функция распределения электронов по энергиям. Предполагается, что длина свободного пробега электрона не зависит от его энергии. Условия пробоя для низких и высоких давлений получены в виде конфлюентных гипергеометрич. функций от p, Λ, E. Результаты теоретич. подсчетов находятся в удовлетворительном согласии с опытом. М. Б.

18461. Взгляд на соотношения между атомными весами с точки зрения закона Менделеева. **Б е р к о в а** (Pohled na vztahy mezi atomovými vahami se stanoviska Mendělejevova zákona. B e r k o v á A n n a), Časop. lékařů českých., 1955, **94**. № 30—31, 835—839 (чеш.; рез. русс.)

Обсуждается связь между периодическим законом Менделеева и триадами и диадами Дэберейнера. Указывается, что последние позволяют более углубленно объяснить отношения между атомным весом и свойствами атомов. Автор считает, что развитые в статье представления делают возможным предсказание атомных весов актинидов на основании известных атомных весов лантанидов. В. С.

18462. Идентификация спектральных линий Ni III в области 2300—9000 A. **Г а р с и я - Р и к е л ь м е, В е л а с к о** (Descripcion del tercer espectro del niquel (Ni III) entre 2300 y 9000 Å. G a r c í a - R i q u e l m e O., V e l a s c o R.), An. Real soc. española fís. y quím., 1955, **A51**, № 1—2, 41—58 (исп.; рез. англ.)

Произведено измерение длин волн Ni^{2+} в области 2300—9000 A для 2000 линий. В качестве стандартов использовались линии Ni I, Ni II, Fe II, Ne I и He I. Произведена оценка относительных интенсивностей. М. В.

18463. Новые линии, классифицированные в спектре Ni III. **Г а р с и я - Р и к е л ь м е, В е л а с к о** (Nuevas lineas clasificadas en el espectro Ni III. G a r c í a - R i q u e l m e O., V e l a s c o R.), An. Real soc. española fís. y quím., 1955, **A51**, № 1—2, 59—66 (исп.)

Ранее (см. предыдущий реф.) авторы сообщали о 168 новых линиях в спектре Ni III в области 2300—9000 A. В настоящей работе приводится классификация этих всех линий, основанная на схеме термов Ni^{2+}. В спектре NiIII найдено 10 новых мультиплетов. М. В.

18464. Дуговой и искровой спектры рутения. **К е с л е р, М е г г е р с** (Arc and spark spectra of ruthenium. K e s s l e r K a r l G., M e g g e r s W i l l i a m F.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, **55**, № 2, 97—126 (англ.)

Измерены длины волн и относительные интенсивности 6000 дуговых и искровых линий Ru в области от 2006 до 11484 A. Н. Я.

18465. Спектр и уровни энергии атома полония. **В е р н ы й Е. А., З а й д е л ь А. Н., Ш в е б е л ь б л и т К. Т.,** Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 5, 710—712

Изучался спектр атома Po в УФ- и видимой областях. Источник света — высокочастотный разряд с внешними электродами. Po вводился в трубку путем дистилляции в вакууме. В области 2050—8700 A зарегистрировано более 100 линий. Спектр Po в основном сходен со спектром Te, но несколько сдвинут в длинноволновую область. λλ 2450, 2558 и 3003 A являются самыми чувствительными линиями, причем первые две обнаруживают самообращение. Сопоставляя разности частот, авторы нашли 4 нижних и 12 верхних уровней, из них несколько классифицировано. Высказывается предположение, что уровень $^3P_2$ $(6s^2\,6P^4)$ является основным. Указывается, что для Po имеет место типичный случай промежуточной связи. Н. Я.

18466. Истекающее и кистевое свечения, возбужденные активным азотом в редких газах. **К е н т и** (Streamer and brush flames excited by active nitrogen in the rare gases. K e n t y C a r l), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1556—1557 (англ.)

В случае искрового разряда Тесла между вольфрамовыми электродами (один — плоский, второй — заостренный), отстоящими друг от друга на 2 *мм*, в смеси ($P = 100 - 600$ *мм* рт. ст.) чистого A + (0,1 — 0,3) *мм* рт. ст. N_2 наблюдается голубое свечение, истекающее от плоского электрода. Спектр его представляет собой дуговые линии W преимущественно с энергией возбуждения < 3,8 *в*. Возбуждение атомов W, распыляющихся с электродов, производится активным азотом ($T_{1/2} \sim 5$ сек.). В спектре присутствуют также полосы 2-й положительной системы N_2. При электродах из Ta образуется слабое свечение с наи-

ХИМ

более интенсивной линией 5215,8 A, энергия возбуждения которой (2,37 *в*) близка к энергии метастабильного N-атома в ^2D-состоянии (2,38 *в*), что позволяет предположить наличие таких атомов в плазме разряда. Аналогично в случае Mo-электродов предполагается наличие атомов N в метастабильном состоянии ^2P (3,57 *в*). Возбуждение наблюдаемых полос 2-й положительной системы (энергия 11—11,5 *в*) может происходить при соединении метастабильного атома N (^2D) с нормальным N-атомом в присутствии третьей частицы. Определена конц-ия атомов W и носителей энергии в разряде. В отличие от истекающего кистевидное свечение получается в условиях конденсированного разряда с электродами из любого материала, а также при замене A на He, Ne, Kr и Xe. Спектр кистевидного свечения содержит гораздо больше линий, причем линии, которые интенсивны в истекающем свечении, интенсивны и в кистевидном. Имеет место незначительное желтое послесвечение, но полосы 2-й положительной системы отсутствуют. В. Д.-К.

18467. Ядерный спин и сверхтонкая структура радиоактивного серебра Ag^{111}. Вудгейт, Хелуорт (Nuclear spin and hyperfine structure of radioactive silver, $^{111}_{47}Ag$. Woodgate G. K., Hellwarth R. W.), Nature, 1955, **176**, № 4478, 395—396 (англ.)

Методом магнитного резонанса в атомном пучке изучалась сверхтонкая структура радиоактивного изотопа Ag^{111}. Измерен ядерный спин, $J=1/2$, что согласуется с другими измерениями (McGinnis, Phys. Rev., 1948, **81**, 734; РЖХим, 1955, 18048). Наблюдая переход ($F=1 \leftrightarrow 0$, $m_F=0 \leftrightarrow 0$), авторы измерили величину сверхтонкого расщепления основного состояния Ag^{111} $S_{1/2}$, $|\Delta\nu| = 2,20454 \pm 0,00005$ *Мгц*. Из наблюдений над переходом ($F=1$, $m_F=1 \leftrightarrow 0$) вычислен g-фактор основного состояния, $g_J = 2,00242 \pm 0,00011$. Вычислена с точностью до 1% величина магнитного момента $\mu_I = -0,145$ яд. магн. Обнаружена аномалия сверхтонкой структуры. Н. Я.

18468 Д. Упрощенные расчеты энергий элементов второго ряда периодической системы. Уэстерман (Simplified calculations of the energies of the second row elemente. Westerman Howard Robert. Doct. diss., Columbia Univ., 1952), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 3, 350 (англ.)

См. также: 18386

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

18469. Квантовомеханические свойства одномерной системы, образованной твердыми сферами. Рубин (Quantum-mechanical properties of a one-dimensional system composed of hard spheres. Rubin Robert J.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1183—1186 (англ.)

Для одномерной системы из твердых сферич. частиц рассматривается квантовомеханич. задача о неравновесном состоянии, классич. аналогом которой является задача об одномерном газе, расширяющемся в вакуум, или, в более общем случае, о расширении более плотного газа в менее плотный газ при разности т-р. Показано, что зависящая от времени волновая функция такой системы есть, как и для стационарных состояний, детерминантная комбинация зависящих от времени волновых функций отдельных частиц. Движение центра тяжести такой системы частиц описывается особенно просто. В. У.

18470. О применении метода атомов к молекулам. Херли (On the method of atoms in molecules. Hurley A. C.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 3, 149—155 (англ.)

Ранее разработанный метод расчета молекул (Moffitt W., Proc. Roy. Soc., 1951, **A210**, 224), основанный на идее разложения функции состояния молекулы в ряд по достаточно точным функциям состояний входящих в ее состав атомов, подробно исследован на примере простейшей молекулы H_2. Полная волновая функция рассматривается как сумма ковалентной и ионной частей $\Psi = \Psi_к + \lambda\Psi_и$, где λ—варьируемый параметр, $\Psi_к = (1/\sqrt{2})\,[a(1)\,b(2) + b(1)\,a(2)]$ и $\Psi_и = (1/\sqrt{2}) \times [\Phi_a(1,2) + \Phi_b(1,2)]$. В качестве функции состояния для H использовалась функция Чандрасекара с одиннадцатью параметрами (Chandrasekhar S., Revs. Mod. Phys., 1944, **16**, 301). В другом варианте для упрощения расчета Φ_u приближенно приравнивалось $(1/\sqrt{2})[a'(1) \times a'(2) + b'(1)\,b'(2)]$, где a' и b' — водородоподобные функции вида $a' = (c^3/\pi)^{1/2} \exp(-cr_a)$ и $b' = (c^3/\pi)^{1/2} \times \exp(-cr_b)$. Численные расчеты показывают, что параметр $c = 0,6875$, т. е. константы экранирования в функциях для ковалентной и ионной частей общей волновой функции H_2 неодинаковы. Автор указывает, что метод Мофитта является хорошим приближением только, если для $\Psi_к$ и $\Psi_и$ используются разные атомные орбиты, что сильно усложняет расчет и нарушает соответствие между этим методом и методом МО. В. А.

18471. Свойства молекулярного иона водорода. IV. Силы осцилляторов для переходов, связывающих низшие четные и нечетные σ-состояния с высшими σ-состояниями. Бейтс, Дарлинг, Хо, Стюарт (Properties of the hydrogen molecular ion. IV: Oscillator strengths of the transitions connecting the lowest even and lowest odd σ-states with higher σ-states. Bates D. R., Darling R. T. S., Hawe S. C., Stewart A. L.), Proc. Phys. Soc., 1954, **A67**, № 6, 533—539 (англ.)

С помощью точных двухцентровых электронных волновых функций H_2^+ (Bates D. R., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1122; сообщение III, РЖХим, 1954, 49384) вычислены силы осцилляторов для электронных переходов $1s\sigma_g - 3p\sigma_u$, $1s\sigma_g - 4p\sigma_u$, $1s\sigma_g - 4f\sigma_u$, $2p\sigma_u - 2s\sigma_g$, $2p\sigma_u - 3s\sigma_g$ и $2p\sigma_u - 3d\sigma_g$ в H_2^+. Необходимые для нахождения сил осцилляторов переходов $A - B$ интегралы переходов $Q(A - B/R)$ вычислены с точными волновыми функциями иона H_2^+ в форме матричных элементов оператора дипольного момента, а большинство интегралов перехода вычислено также в форме матричных элементов оператора дипольного ускорения. Интегрирование по эллиптич. координате λ произведено численно, а по координате μ — аналитически. Найдены $Q(A - B/R)$, как функции от R в пределах $R=0$, $R=5$. Значения $Q(A - B/R)$ для некоторых переходов сильно зависят от R. Для переходов $1s\sigma_g - 3p\sigma_u$, $1s\sigma_g - 4p\sigma_u$ и $2p\sigma_u - 3s\sigma_g$; Q являются знакопеременными функциями от R и обращаются в нуль внутри отрезка $0 < R < 5$. Переход $1s\sigma_g - 4f\sigma_u$ в предельном случае объединенного атома запрещен, но разрешен при больших R. Столь сильная зависимость Q от R не позволяет при вычислении вероятностей электронноколебательных переходов v_a, $A - v_b B$ пользоваться обычными приближениями. В $|\int P(R\,|\,v_a, A)\, Q(A - B\,|\,R)\, P(R\,|\,v_b, B)\, dR\,|^2$,

(в этом выражении $P(R \mid v_a, A)$ есть часть волновой функции молекулы, зависящая только от R), нельзя в случае сильной зависимости Q от R вынести за знак интеграла $Q(A - B \mid R)$. В этом случае вероятности электронноколебательных переходов не выражаются в обычном виде (в виде произведения множителя Франка — Кондона на квадрат интеграла неортогональности колебательных волновых функций $P(R \mid v_a, A)$ и $P(R \mid v_b, B)$. Характерной особенностью всех вычисленных интегралов переходов из состояния $1s\sigma_g$ являются их весьма малые значения при $R = 2$. Это связано с тем, что при этом значении R сила осциллятора для перехода $1s\sigma_g - 2p\sigma_u$ почти равняется $^1/_3$, т. е. значению суммы сил осцилляторов всех переходов $1s\sigma_g - ns\sigma_u$. Для сравнения интегралы переходов $Q(A - B \mid R)$ $1s\sigma_g - 3p\sigma_u$, $1s\sigma_g - 4f\sigma_u$, $2p\sigma_u - 2s\sigma_g$ и $2p\sigma_u - 3d\sigma_g$ вычислены также с приближенными ЛКАО-функциями по ф-ле для оператора дипольного момента и также по ф-ле для дипольной скорости. Найденные так значения Q отличаются от вычисленных с помощью точных волновых функций часто больше, чем на порядок величины. Ф-ла для оператора дипольной скорости дает в общем более точные значения Q, чем ф-ла для дипольного момента. Т. Р.

18472. Свойства молекулярного иона водорода. V. Переходы из низших четных и нечетных π-состояний в высшие σ-состояния. Л ь ю и с, М а к - Д а у э л л, М о и с е в и ч (Properties of the hydrogen molecular ion. V: Transitions connecting the lowest even and lowest odd π-states with higher σ-states. L e w i s J. T., M c D o w e l l M. R. C., M o i s e i w i t s c h B. L.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 7, 565—568 (англ.)

Вычислены матричные элементы оператора дипольного момента для электронных переходов $2p\pi_u - 2s\sigma_g$, $2p\pi_u - 3d\sigma_g$, $3d\pi_g - 3p\sigma_u$, $3d\pi_g - 4f\sigma_u$, $2p\pi_u - 3s\sigma_g$ и $3d\pi_g - 4p\sigma_u$ в молекуле H_2^+. Использованы точные двухцентровые волновые функции (см. предыдущий реф.). Приведен график зависимости матричных элементов от межъядерного расстояния R. В предельном случае больших R первые четыре перехода разрешены. Матричный элемент оператора дипольного момента для перехода $2p\pi_u - 3s\sigma_g$ является знакопеременной функцией от R и обращается в нуль при $R \approx 2$ ат. ед. Отмечается, что использование приближения ЛКАО приводит к неправильным результатам даже в отношении общего хода зависимости матричных элементов оператора дипольного момента от R. На основании этого выражается сомнение относительно применимости приближения ЛКАО к расчету указанных матричных элементов в более сложных молекулах. Т. Р.

18473. Основное состояние молекулы водорода. К о к к е л ь (Der Grundzustand des Wasserstoffmoleküls. K o c k e l B.), Ann. Physik, 1954, **15**, № 2, 64—78 (нем.)

Произведен вариационный расчет основного состояния молекулы водорода с функцией вида $\Psi(r_1 r_2) = \Phi_{AB}(r_1)\Phi_{AB}(r_2)$ (1) в эллиптич. координатах (ξ, η), а именно: с функцией $\Psi = e^{-(k/2)(\xi_1+\xi_2)}$ (2) и $\Psi = e^{-(k/2)\xi_1}\sqrt{1 + cP(\eta_1)}\, e^{-(k/2)\xi_2}\sqrt{1 + cP(\eta_2)}$ (3), где $P(\eta) = (3/2)\eta^2 - 1$. В таблице даны значения энергии основного состояния и равновесного расстояния между протонами при различных значениях параметров c и k. Построены графики электронной плотности. Для наглядного сравнения друг с другом результатов различных расчетов построена координатная сетка, по оси абсцисс которой отложено равновесное расстояние, а по оси координат — энергия связи молекулы. Результат каждого расчета изображается на сетке точкой. Нанесены различные вычисленные значения, а также эксперим. значение. Ближе всего к эксперименту лежит результат, полученный Джемсом и Кулиджем (James H. M., Coolidge A. S., J. Chem. Phys., 1933, **1**, 825). Результат, полученный с помощью функции (3) несколько хуже, чем у Джемса и Кулиджа, но лучше, чем во всех расчетах, выполненных с функциями типа $\psi_{a_1}\psi_{b_2} + \psi_{b_1}\psi_{a_2}$. Г. Д.

18474. Энергия возбуждения молекул Li_2. Р а х м а н (Excitation energies of Li_2-molecule. R a h m a n A.), Physica, 1954, **20**, № 9, 623—632 (англ.)

При пренебрежении электронами K-оболочек, молекула Li_2 рассматривается как задача двух электронов. Обычным методом АСМО — ЛКАО вычислены энергии возбуждения электронных переходов $^1\Sigma_u^+ - {}^1\Sigma_g^+$ и $^1\Pi_u - {}^1\Sigma_g^+$. Молекулярные орбиты построены из слейтеровских атомных $2s$- и $2p$-орбит при использовании для них одинакового показателя экспоненты $\delta = 0{,}66$. Учтено взаимодействие конфигураций. Как и ожидалось, результаты расчета значительно расходятся с экспериментом. Затем к рассматриваемой двухэлектронной задаче применен «метод атомов в молекулах» (Moffitt. W., Proc. Roy. Soc., 1951, **A210**, 224). Для вычисления диагональных матричных элементов оператора H использованы спектроскопич. значения термов атома Li и иона Li^+. Недиагональные матричные элементы оператора H вычислены с такими же атомными орбитами, которые использовались в расчете по методу ЛКАО. Учет взаимодействия всех (ковалентных и ионных) конфигураций, использованных выше, приводит (при $\delta = 0{,}7$) к очень плохим результатам для энергии возбуждения рассматриваемых электронных переходов. Только для значения $\delta = 1{,}33$ вычисленные кривые энергии возбуждения около $R = 5$ ат. ед. пересекаются с экспериментальными, по обе стороны быстро удаляясь от них. Затем из рассмотрения исключены ионные конфигурации и процедура Моффита применена к рассмотрению взаимодействия только ковалентных конфигураций с одновременным варьированием параметра δ. При $\delta = 1{,}0$ вычисленные кривые удовлетворительно совпадают с экспериментальными. Решением векового ур-ния для взаимодействия конфигураций в этом случае вычислена также энергия возбуждения неизвестного до сего времени состояния $^1\Pi_u$. В этом состоянии вычисленная энергия молекулы имеет неглубокий минимум при $R = 6{,}4$ ат. ед. Т. Р.

18475. Ядерное квадрупольное взаимодействие в молекуле. С т е р н х е й м е р, Ф о л и (Nuclear quadrupole coupling in the Li_2 molecule. S t e r n h e i m e r R. M., F o l e y H. M.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 6, 1460—1468 (англ.)

Рассматривается влияние квадрупольного момента (КМ), индуцированного в $1s$-оболочке ядерным КМ Q, на ядерное квадрупольное взаимодействие q в молекуле Li_2. Задача решается для различных волновых функций. Индуцированный КМ вычисляется с помощью предложенного ранее метода (Sternheimer R. M., Phys. Rev., 1951, **84**, 244) в виде $Q_{1T} = 2Q/3Z_0$ (Z_0 — константа, входящая в экспоненциальный член $\exp(-Z_0 r)$ невозмущенной функции u_0; здесь $Z_0 = 2{,}69$), невозмущенная $1s$-функция выбирается в виде $u_0 = (8{,}82/\sqrt{2})\, r \exp(-2{,}69\, r)$, где r — расстояние от ядра (James H. M., J. Chem. Phys., 1934, 2,794). Значение Q_{1T} близко к полученному ранее в цитированной работе (см. первую ссылку), если в качестве невозмущенной функции выбирается функция Фока и Петрашень

(Phys. Z. der Sowjetunion, 1935, **8**, 555). Полный индуцированный момент для всего атома не зависит от Z, так как уменьшение вкладов оболочек в индуцированный момент при увеличении Z, заданное выражением для Q_{iT}, компенсируется ростом числа оболочек. Указанный вывод согласуется с моделью Томаса — Ферми. Значение q вычисляется при помощи функции с 12 параметрами, использованной ранее (РЖХим, 1954, 26674). С этой функцией вычислена величина полной электронной плотности: $\rho_J = 6 \iint |\Psi_J|^2 d\sigma_1 d\tau_{2-6}$, где $d\tau_{2-6}$ соответствует пространственным и спиновым координатам электронов 2—6, σ_1 — спин электрона 1. Далее находятся ρ_{ff} — часть ρ_J, задающая плотность валентных электронов и ρ_{sf} — часть, линейная относительно ψ_{1s}. Из-за неортогональности ψ_{1s} и f_{mj} в ρ_J входят произведения $\psi_{1s} f_{mj}$, задающие вклады в градиент электрич. поля ядра A. Величина $q' = q/2e$ равна среднему от $(3\cos^2\theta_A - 1)/2r_A^3)$ по объему V с весом, равным зарядной плотности всей молекулы, исключая ядро A. Эффект экранирования, связанный с неортогональностью ψ_{1s} и f_{mj}, определяется однозначно искажением $1s$-оболочки под действием асимметричного потенциала, заданного окружающими зарядами. Поправки к q' задаются частью искажения, ведущей себя как $(3\cos^2\theta_A - 1)$. Плотность ρ', порождающая искажение, равна: $\rho' = -\rho_{ff} - (1/2)\rho_{sf} + 1{,}027$. Вклад поляризуемости $1s$-оболочки в поправку $\Delta q'$ вычисляется путем замены ψ_{1s} на $\tilde{\psi}_{1s}$ в выражении функции Ψ, q' выражается в виде: $-\int(1-\gamma)[(3\cos^2\theta_A - 1)/2r_A^3]\rho_{ff}\,dV - \int(1-\gamma/2)[3\cos^2\theta_A - 1)/2r_A^3]\rho_{sf}\,dV + [1-\gamma(R)]\int[(3\cos^2\theta_A - 1)/2r_A^3]\rho_B\,dV + \Delta q'_{обм}$, где γ — отношение КМ к Q, $\Delta q_{обм}$ представляет малый обменный вклад индуцированного момента, равный $\Delta q_{обм} = -0{,}00048\bar{a}_н^{-3}$, q', вычисленное с учетом экранирования, равно $q' = -0{,}00106\bar{a}_н^{-3}$, а без учета экранирования $-0{,}00091\bar{a}_н^{-3}$. Для случая функций Гейтлера — Лондона $q' = 0{,}00266\bar{a}_н^{-3}$. Из найденного $q/2e$ и $eqQ(Li^7) = +0{,}060$ *Мгц* следует, что $Q(Li^7) < 0$; но из-за близости q к нулю этот результат не вполне достоверен.

Г. С.

18476. Видоизмененный метод атомных орбит. Часть I. Электронная структура молекулы этилена. Оно, Ито (Modified atomic orbital method. I. The electronic structure of the ethylene molecule. Ohno, Kimio, Itoh Takashi), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1468—1472 (англ.)

Указано на неточность описания ионных состояний молекул в обычных методах, использующих одинаковые орбиты нейтральных атомов для составления волновых функций как ковалентных, так и ионных состояний молекул. Это приводит к завышенным значениям теоретич. энергий возбуждения электронных состояний, имеющих в значительной степени ионный характер. Для молекулы этилена наблюдаемое расстояние состояний $V(^1B_{1u})$ и $T(^3B_{1u})$ составляет 1,2 *эв*, а вычисленное теоретически (по методу АСМО) 8,6 *эв*. С целью получить более точное описание ионных состояний предложен видоизмененный метод атомных орбит. Суть метода заключается в том, что для составления волновых функций ковалентных и ионных состояний молекулы используются различные атомные орбиты (различные эффективные заряды в функциях типа Слейтера) для нейтральных атомов, положительных и отрицательных ионов. Метод применен к расчету молекулы этилена. Электроны K-оболочек атомов С исключаются из рассмотрения. Влияние атомов Н учитывается только путем выбора определенного sp^3-состояния гибридизации орбит атомов С. Волновые функции восьми L-электронов атомов С в молекуле этилена ищутся в виде линейных комбинаций:

$$\left.\begin{matrix}\Psi_N(^1Ag)\\ \Psi_Z(^1Ag)\end{matrix}\right\} = \Psi_I + \left\{\begin{matrix}C\\ C'\end{matrix}\right\}(\Psi_{II} + \Psi_{III}); \quad \Psi_V(^1B_{1u}) = \Psi_{II} - \Psi_{III}; \quad \Psi_T(^3B_{1u}) = \Psi_{IV},$$

где Ψ_I соответствует ковалентной структуре с двойной связью между атомами С и С, Ψ_{II}, Ψ_{III} — ионным структурам, в которых два π-электрона находятся у одного из ядер С, Ψ_{IV} — ковалентной структуре, соответствующей параллельной ориентации спинов π-электронов, находящихся у атомов С (т. е. отсутствию связи между атомами С). Во всех этих структурах σ-электроны считаются спаренными с электронами атомов Н или с σ-орбитой соседнего атома С. В качестве атомных $2s$- и $2p$-орбит взяты безузловые функции Слейтера с одинаковыми эффективными зарядами. Последние равны для нейтрального атома, положительного иона и для отрицательного иона С соответственно 3,25; 3,60; 2,90. При вычислении матричных элементов оператора H использован ряд упрощений: пренебрегают неортогональностью σ-орбит; некоторые спец. внутриатомные интегралы неортогональности считаются приближенно равными 1; парные суммы матричных элементов, вычисленных с волновыми функциями положительного и отрицательного ионов, аппроксимируются удвоенными матричными элементами нейтрального атома. Гетерополярные интегралы вычислены по предложенным ранее ф-лам: одноцентровые (Roothaan C. C. J., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1445), двухцентровые кулоновские — с помощью приближения геометрич. среднего; двухцентровые обменные и гибридные (Mulligan J. F., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 347); обменные $\sigma - \pi$-интегралы приравниваются соответствующим гомеополярным интегралам. Получены следующие значения энергии, первая цифра — без учета обмена σ- и π-электронов, вторая — с учетом обмена (в *эв*; в скобках опытные данные): $Z\,^1A_g$ 13,6; 14,9; (—); $V\,^1B_{1u}$ 7,7; 8,6; (7,6); $T\,^3B_{1u}$ 5,4; 5,8 (6,4); $N\,^1A_g$ 0,0; 0,0 (0,0); $V - T$ 2,3 2,8 (1,2).

Т. Р.

18477. Расчет длин связей в некоторых циклических соединениях. Часть I. Методика расчета. Гудуин, Ванд (Calculated bond lengths in somcyclic compounds. Part I. Methods of calculatione Goodwin T. H., Vand V.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1683—1688 (англ.)

Описан новый метод, упрощающий решение векового ур-ния в расчетах, производимых по методу МО в приближении ЛКАО. В качестве примера рассматривается молекула бензантрона (I) с 18 π-электронами. Все интегралы перекрывания пренебрегаются. Для всех атомов С кулоновский интеграл полагался равным α, для атома О $\alpha + \beta$, интеграл взаимодействия соседних атомов С β, а интеграл взаимодействия соседних атомов С и О 2β. Ввиду низкой симметрии молекулы нельзя непосредственно понизить степень векового ур-ния ($n = 18$). Вековой детерминант представляется в виде линейной комбинации полиномов Чебышева. Коэфф. полученной линейной комбинации значительно проще, чем коэфф. при степенях x в непосредственном выражении векового определителя.

Непосредственно находятся корни векового ур-ния $x=1$ (кратность 2) и $x=-1$ (кратность 3). Степень векового ур-ния понижается до 13. Полученное ур-ние вновь представляется в виде линейной комбинации полиномов Чебышева. Восемь корней векового ур-ния, лежащих в интервале $-2\leqslant x\leqslant 2$, находятся методами Фурье-анализа и уточняются методом последовательных приближений. Корни оставшегося ур-ния пятой степени определяются методом проб и последовательных приближений. Описанная методика облегчает нахождение корней, лежащих в интервале $-2\leqslant x\leqslant 2$, и весьма полезна для расчета углеводородов, содержащих мало гетероатомов (в этом случае большинство корней векового ур-ния находятся в указанном интервале). Заряд атома r и порядок π-связи между атомами r и s определяются по обычным ф-лам: $q_r = 2\Sigma_i (c_r^i)^2$; $p_{rs} = 2\Sigma_i c_r^i c_s^i$, где суммирование производится по занятым молекулярным орбитам. Предложен новый график зависимости длины связи от порядка π-связи, вычисленного по методу молекулярных орбит. Предложенный график отличается от графика Коулсона (Proc Roy. Soc., 1951, **A207**, 95, рис. 26) не более, чем на 0,026A, а в наиболее важной области ($p > 0,55$) не более, чем на 0,008A. Предложен также график корреляции длины связи и порядка связи, вычисленного во втором приближении метода валентных схем (т. е. с учетом канонич. структур, содержащих не более одной длинной связи, пересекающей не более двух колец). График построен путем сопоставления вычисленных во втором приближении метода валентных схем порядков связей с длинами связей в нафталине, антрацене и коронене. Т. Р.

18478. **Потенциал ионизации радикала бензила. Танака, Комацу** (Ionization potential of benzyl radical. Tanaka Ikuzo, Komatsu Chimao), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 976—977 (англ.)

Методом самосогласованного поля вычислен потенциал радикала бензила. Детерминант строился для катиона бензила и принималось, что в радикале заняты первые три уровня, а энергия четвертого уровня равна $\varepsilon_4 = I_4 + 2(J_{14} + J_{24} + J_{34}) - (K_{14} + K_{24} + K_{34}) = E_{2p} + 3{,}30$ *эв*; $\varphi_4 = 0{,}040\varkappa_1 - 0{,}506\varkappa_4 - 0{,}679\varkappa_7 + 0{,}414(\chi_2 + \chi_6) + 0{,}002(\chi_3 + \chi_5)$. При этом $I_p = 7{,}98$ *эв* (опыт 7,73). Методом теории возмущений найдены коэфф. при χ_i в *о*-, *м*- и *n*-метилзамещенных бензила и найдено, что I_p(*n*-$CH_3C_6H_4CH_2$) < I_p(*о*-$CH_3C_6H_4CH_2$) < I_p(*м*-$CH_3C_6H_4CH_2$). В. А.

18479. **Электронные орбиты, форма и спектры многоатомных молекул. Часть VI. Молекулы H_2AB. Уолш** (The electronic orbitals, shapes, and spectra of polyatomic molecules. Part VI. H_2AB molecules. Walsh A. D.), J. Chem. Soc., 1953, Aug., 2306—2317 (англ.)

Рассмотрено изменение энергии молекулярных орбит молекулы H_2AB при переходе от плоской формы к пирамидальной с атомом A в вершине. Построена качеств. диаграмма изменения энергии уровней. Картина подобна разобранной в предыдущей работе (сообщение V, РЖХим, 1956, 15276). Молекулы с 12 валентными электронами должны быть плоскими, с 13 и 14 — пирамидальными. Обсуждается возможная интерпретация спектра формальдегида в близкой УФ-области (2300—3700 A). Молекула в возбужденном состоянии слегка изогнута, длина связи C=O увеличена, что подтверждается наличием в спектре колебательных частот — частоты деформационного колебания HCO и валентной частоты C=O, которая в основном состоянии равна 1700 $см^{-1}$ для CD_2O и 1744 $см^{-1}$ для CH_2O, а в возбужденном $\sim$1180 $см^{-1}$. Э. Б.

18480. **Электронные орбиты, форма и спектры многоатомных молекул. Часть VII. Замечание о спектре ацетальдегида в ближней ультрафиолетовой области. Уолш** (The electronic orbitals, shapes, and spectra of polyatomic molecules. Part VII. A note on the near-ultra-violet spectrum of acetaldehyde. Walsh A. D.), J. Chem. Soc., 1953, Aug., 2313—2320 (англ.)

Произведен анализ спектра поглощения паров ацетальдегида в ближней УФ-области (Schou, J. Chim. phys., 1929, **26**, 27). Полосу A с центром 29 490 $см^{-1}$ автор относит к электронному переходу. Слабые полосы с длинноволновой стороны A δ 28 711, γ 28 860 и β 29 015 $см^{-1}$, отстоящие от A, соответственно, на 779, 630 и 475 $см^{-1}$ отнесены к переходам с колебательных уровней основного состояния на нулевой уровень первого возбужденного электронного состояния. Это отнесение согласуется с наличием в колебательных спектрах частот 780 и 630 $см^{-1}$ и подтверждает, что они являются основными частотами. Отнесение третьей полосы δ основано на наличии комбинаций с частотой 475 $см^{-1}$ у полос 1818 и 1660 A в спектре в далекой УФ-области; автор полагает, что эта частота соответствует линии 520 $см^{-1}$ в ИК-спектре. Колебаниями с указанными тремя частотами являются деф. кол. C — C—O, O = C — H и CH_3, так что возможно появление в спектрах комбинаций не только с вал. кол. C — O, но и с другими частотами. Полосы с коротковолновой стороны A: a 29 800; c 30 136 и e 30 358 автор относит к прогрессии A с частотой 320 $см^{-1}$, а полосы B 29 655, b 29 974, d 30 272 и f 30 499 $см^{-1}$ к другой прогрессии с той же частотой 320. В каждой прогрессии имеет место постепенное повышение интенсивности, что указывает на значительное изменение формы молекулы в возбужденном состоянии при колебании с этой частотой. Автор относит частоту возбужденного состояния 320 $см^{-1}$ к деф. неплоскому кол. группы $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C}{>}C = O$ с переходом этой группы в пирамидальную форму. Полоса α 29 215 $см^{-1}$ может быть отнесена к переходу с одного из колебательных уровней основного состояния на колебательный уровень колебаний 320 или 165 $см^{-1}$ возбужденного состояния. Расстояние между полосами A и B (165 $см^{-1}$) может отвечать другой колебательной частоте возбужденного состояния. Второй электронный переход находится, по мнению автора, около полосы d, на что указывает размытость этой полосы и наличие в этой области второго перехода у спектров в р-ре. Отмечено, что первый электронный переход (полоса A) смещен по сравнению с CH_2O в сторону коротких волн, а второй переход ($\sim$ 30 287 $см^{-1}$) — в сторону длинных волн. М. Д.

18481. **Квантовотеоретические основы валентных углов. Артман** (Die quantentheoretischen Grundlagen der gewinkelten Valenz. Artmann Kurt), Z. Physik, 1955, **141**, № 4, 445—462 (нем.)

В теории направленных валентностей Слейтера и Паулинга равновесные валентные углы ϑ и параметры λ гибридизации s и p функций определяются на основании условия ортогональности волновых функций центрального атома и условия максим. перекрывания. Первое условие приводит к ур-нию $S = \int \Psi_a \Psi_b \, d\tau = (1 + \lambda^2 \cos^2 \vartheta) / (1 + \lambda^2) = 0$, а второе к значению параметра $\lambda = \sqrt{3}$ и $\cos \vartheta = -1/3$. Этот вывод приемлем для молекул CX_4, но для молекул типа BX_3 и BeX_2 противоречит опыту. Обычно, в нарушение второго условия, принимают, что $\lambda = \sqrt{2}$ и 1 и получают

в согласии с опытом $\cos\vartheta = -1/2$ и -1. При вычислении энергии E молекулы BeX_2 по ф-лам 4-электронной проблемы квантовой механики $E = F(\lambda) + \vartheta^2 G(\lambda)$. В приближении локализации валентностей F и G являются некоторыми вычисленными автором функциями λ обменных интегралов $N_{\sigma\sigma}$, $N_{s\sigma}$, N_{ss}, $N_{\pi\pi}$ и разности $E_p - E_s$. Независимо от численных значений этих величин, из $\partial E / \partial\lambda = 0$ следует, что $\lambda \neq 1$. При общепринятых численных значениях найдено $\lambda = 0{,}61$. Тогда при $\cos\vartheta = -1$, $S = 0{,}46$. Таким образом, условие ортогональности противоречит ур-нию Шредингера для молекулы BeX_2 и не должно выполняться. Равновесный угол ϑ_0 определяется требованиями $(\partial E / \partial\vartheta)_{\vartheta=\vartheta_0} = 0$ и $(\partial^2 E / \partial\vartheta^2)_{\vartheta=\vartheta_0} > 0$. При использовании условия ортогональности $(\partial^2 E / \partial\vartheta^2)_{\vartheta_0=0} = -3{,}0$ *эв*, тогда как из решения 4-электронной проблемы при $S = 0{,}46$ и $\lambda = 0{,}61$ $(\partial^2 E / \partial\vartheta^2)_{\vartheta_0=0} = 1{,}6$ *эв*; $\vartheta_0 = 0$ в согласии с опытом лишь во втором случае. В более точном расчете для линейной молекулы BeX_2 валентности не считаются локализованными и учитывается взаимодействие между конфигурациями s^2, sp и p^2 центрального атома. Однако вычисленные в этом приближении волновые функции и численные значения энергии не отличаются от найденных в расчете с локализованными валентностями при неортогональных функциях. Этот результат имеет место также в случае молекул BX_3 и CX_4. Проведено вычисление внутриатомного кулоновского интеграла C и показано, что он практически не зависит от λ. Поэтому величина C не учитывалась в расчете. М. К.

18482. 4*s*-Электроны в комплексах первой переходной группы элементов. Иёргенсен (4s-electrons in the first transition group complexes. Jørgensen Chr. Klixbüll), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 4, 717—719 (англ.)

Высказывается предположение о том, что к $3d^n$-конфигурации элементов первой переходной группы в комплексных соединениях частично примешана $3d^{n-1}4s$-конфигурация. Ввиду одинаковой четности термы обеих конфигураций взаимодействуют, что должно привести к некоторому смещению термов $3d^n$-конфигурации и к увеличению интенсивности переходов $3d^n - 3d^n$, запрещенных правилом Лапорта. Результаты приведенного автором анализа литературных данных согласуются с высказанным предположением. В. А.

18483. Связи в соединениях с недостаточным числом электронов. Лонгет-Хиггинс (Electron-deficient bonds. Longuet-Higgins H. G.), J. Roy. Inst. Chem., 1953, **77**, 179 (англ.)

Лекция о строении и природе связей в молекулах бороводородов и родственных соединениях. М. Д.

18484. К теории электронных спектров конденсированных систем. Глауберман А. Е., Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 3, 449—452; исправление опечаток в ф-лах см. Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 1, 4

Теоретически рассмотрен вопрос о влиянии на электронный спектр взаимодействия излучающего атома с частицами, окружающими его в конденсированной системе. Гамильтониан рассматриваемой системы записывается в виде $H = H^\circ + \Sigma_{i=2}^{N} \Phi_i \times (|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_i - \mathbf{r}|) + W(\mathbf{r}, t)$, где N — число частиц, $\mathbf{R}_1$ — радиус-вектор ядра рассматриваемого атома, $\mathbf{R}_i$ — радиус-вектор произвольного атома окружающей среды, $\mathbf{r}_i$ — радиус-вектор оптич. электрона рассматриваемого атома относительно его ядра, $W(\mathbf{r}_i, t)$ — возмущение, вносимое световой волной, и H° — оператор Гамильтона для электрона в ионе атомного остатка. Энергия взаимодействия рассматриваемого атома с окружающими вычислялась для какой-либо одной конфигурации и затем усреднялась по всем возможным конфигурациям с применением функций распределения Н. Н. Боголюбова (Проблемы динамической теории в статической физике, 1946). Предполагалось, что возмущение, вносимое полем световой волны, по порядку значительно меньше энергии взаимодействия атомов в конденсированной системе. В принятом приближении частная задача определения зависимости $\overline{\Delta\nu}$ от т-ры и плотности сводится к оценке интеграла $J = \int_0^\infty [\Phi'(R)]^2 \exp[-U(R)/\theta]\, R^2 dR$, где $U(R)$ — потенциал взаимодействия нейтр. атомов, а $\Phi(R)$ — энергия взаимодействия оптич. электрона с атомом окружения. Если принять, что $U(R) = a/R'^2 - b/R^6$, для $\Phi(R)$ закон $\Phi(R) \sim 1/R^4$, то $J = \theta^{7/12}\varphi(\theta)$, где $\varphi(\theta) = \int_0^\infty y^{1/6} e^{-(ay^2 - by/\sqrt{\theta})} dy$. Тогда зависимость $\overline{\Delta\nu}$ от т-ры и плотности описывается соотношением $\overline{\Delta\nu} \sim h\theta^{7/2}$. Найденное соотношение удовлетворительно согласуется с эксперим. данными (Orthmann W., Ann. Phys., 1925, 78, № 23, 601). В. А.

18485. Низкотемпературный диамагнетизм электронов в цилиндре. Банд (Low temperature diamagnetism of electrons in cylinder. Band William), Phys. Rev., 1953, **91**, № 2, 249—255 (англ.)

Найдены точные собственные функции электрона в цилиндрич. ящике в присутствии однородного магнитного поля, направленного по оси цилиндра, и вычислена парамагнитная восприимчивость N электронов в цилиндре радиуса a $\chi = 24{,}52\, e^2 a^2 (N/V)/Mc^2$. М. Д.

18486. Связь между электронной структурой и полярографическим поведением неорганических деполяризаторов. I. Основные правила. Влчек (Vztah mezi elektronovou strukturou a polarografickým chováním anorganických depolarisátorů. I. Základní pravidla. Vlček Antonín A), Chem. Listy, 1955, **49**, № 4, 478—484 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, №,4, 894—901 (англ.; рез. русс.)

Найдены следующие правила, связывающие электродный механизм с электронной структурой неорганич. деполяризаторов, т. е. распределением электронов по атомным и молекулярным орбитам: если деполяризатор имеет свободные стабильные $(n-1)d$-орбиты, происходит непосредственный переход электрона на эти орбиты. Координационная сфера и занятые молекулярные орбиты не влияют на занятие электронами атомных орбит центрального атома. Заполненные атомные орбиты приводят к возникновению затруднений в заполнении свободных атомных орбит, так что перенос электронов на эти орбиты или отдача электронов с этих орбит требуют значительной энергии активации. Занятие электроном $(n-2)f$-орбиты протекает в две стадии. В случае, если атомная орбита заполнена, электрон может занять периферийную орбиту, находясь на ней в лабильном состоянии. Если изменение конфигурации после присоединения электрона протекает медленно, то такие соединения восстанавливаются с большим перенапряжением. Трудновосстанавливаемыми являются комплексные соединения с электронной структурой благородного газа. Можно предполагать, что частица с периферич. электроном не обладает тенденцией к дальнейшему восстановлению. В случае заполненных атомных орбит присоединение электрона может происходить после диссоциации исходной молекулы или иона, причем одна гибридная орбита, со-

ставленная из стабильных орбит, остается свободной и обладает способностью принимать электрон. Электродный процесс, при котором происходит изменение числа ковалентных связей, протекает необратимо, что обусловливается главным образом медленным образованием ковалентной связи. P. Zuman

18487. **Влияние образования химического соединения на характеристические потери энергии электронами. Лидер, Мартон** (Effect of chemical combination on the characteristic energy loss of electrons. Leder Lewis B., Marton L.), Phys. Rev., 1954, **25**, № 5, 1345—1346 (англ.)

С помощью метода, описанного ранее (РЖФиз, 1955, 2414), исследовались характеристич. потери энергии, испытываемые электронами с энергией в 30 *кэв*, при прохождении через тонкие пленки из металлич. и неметаллич. в-в и их соединений: Si и SiO_2, Te и TeO_2, Pb и PbS, Sb и Sb_2S_3, Mg и MgO. При переходе от металла к хим. соединению характер спектра не меняется, но наблюдается смещение в сторону бóльших энергий. Аналогичное смещение наблюдается для края *K*- или *L*-полосы поглощения или испускания рентгеновских лучей, причем отмечалась (Das Gupta K., Phys. Rev., 1950, **80**, 281) корреляция между этим смещением и теплотой образования данного соединения. Полученные авторами результаты показывают, что характеристич. потери, наблюдаемые на опыте, не связаны с взаимодействием электронов с плазмой, а скорее обусловлены возбуждением некоторых из внешних электронов. Р. Ф.

18488. **Об энергиях диссоциации связей S—S и родственных проблемах. Луфт** (Über die Dissoziationsenergien von S—S-Bindungen und verwandte Probleme. Luft N. W.), Monatsh. Chem, 1955, **86**, № 3, 474—484 (нем.)

На основании крит. пересмотра литературных данных и теоретич. соображений автор приходит к выводу, что пар серы содержит, кроме известных молекул S_8, S_6, S_4 и S_2, также кольцевые молекулы S_3, S_5 и S_7 и не содержит высокополимерных молекул и бирадикалов. Рассчитаны термодинамич. функции C_p^0, $-(F^0-H_0^0)/T$ и S^0 для 300, 600 и 1000° K для молекул S_3, S_4, S_6, S_8 бирадикалов $\cdot S_3 \cdot$, $\cdot S_4 \cdot$, $\cdot S_6 \cdot$ и $\cdot S_8 \cdot$. Для молекулы состава S_3 строение $S=S=S$ предпочтительнее бирадикальной формы, но еще более устойчив циклич. тример с ординарными связями. В первом приближении между 150 и 400° пар серы состоит из 60—70% молекул S_6 и 30—40% S_8, S_7 и S_5. В интервале 500—700° резко уменьшается конц-ия молекул от S_5 до S_8 и сильно увеличивается конц-ия S_3 и особенно S_4. При еще более высоких т-рах главную роль играют молекулы S_2. А. Л.

18489. **Энергии резонанса бензола и бутадиена. Глоклер** (Resonance energies of benzene and butadiene. Glockler George), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 7, 1249—1254 (англ.)

С помощью термохим. данных вычисляются эксперим. энергии резонанса (ЭР) бензола и бутадиена, не зависящие от принятых значений теплоты сублимации углерода и теплоты диссоциации водорода. В основу вычислений положены расчеты, приведенные в предыдущей статье (РЖХим, 1954, 28436). Термохим. ЭР бензола по отношению к различным стандартным структурам с полностью или частично локализованными связями оказались равны (в *ккал*): структура типа Кекуле 74,86; структура пропена 60,13; структура бутена 54,80; структура бутадиена 23,07. Автор считает, что в качестве стандарта удобнее всего выбрать этан-этиленовую структуру типа Кекуле и полученные величины называть не «энергиями резонанса», а «энергиями стабилизации» по отношению к данной стандартной структуре. Приведенные величины термохим. ЭР относятся к процессу C_6H_6 (Кекуле, 1,54, 1,35 A) → C_6H_6 (истинная, 1,39 A), при котором изменяются межатомные расстояния. Вычислена «вертикальная ЭР», для которой в качестве гипотетич. стандартной структуры принимается структура Кекуле с межатомными расстояниями 1,39 A и локализованными связями. Она оказалась равной 111,5 *ккал*. Показано, что рассмотрение гидрирования циклогексана до бензола не может дать непосредственно значения ЭР бензола. Получается сложное соотношение между теплотами атомизации и ЭР всех промежуточных продуктов гидрирования. Однако приведенное выше значение термохим. ЭР бензола 74,86 *ккал* не противоречит этому соотношению. Аналогичные расчеты для бутадиена дали следующие значения термохим. ЭР по отношению к различным стандартным структурам: структура типа Кекуле 17,27 *ккал*, структура бутена-1 8,36 *ккал*. Вертикальная ЭР бутадиена равна 20,07 *ккал*. Л. Б.

18490. **Коэффициенты ионизации в метане. Джурджа, Петреску** (Coeficienţi de ionizare in metan. Giurgea Margareta, Petrescu Gheorghe), Bul. ştiinţ. Acad. R. P. Române. Sec. mat. şi fiz., 1955, **7**, № 1, 153—160 (рум.; резюме русс., франц.)

Определены коэфф. ионизации α в метане, представляющие собой число ионных пар, образованных одним электроном при прохождении расстояния в 1 *см* в направлении поля. Определены также несколько значений коэфф. ионизации γ, равного числу электронов, извлекаемых из катода положительным ионом и фотонами, образованными в газе в результате возбуждения молекул газа электроном между двумя ионизующими столкновениями. Исследован интервал значений α/p_0 от 40 до 3000 *в/см мм* рт. ст. Установлено, что ионизация в метане меньше, чем в ранее исследованных циклич. углеводородах (бензоле, толуоле и циклогексане). Это объясняется в первую очередь меньшим числом столкновений между электроном и молекулами газа. Другими причинами являются: а) более высокий потенциал ионизации; б) меньший выход при диссоциациях, сопровождаемых ионизацией. Большой в случае метана выход извлекаемых из катода электронов объясняется тем, что как потенциальная, так и кинетич. энергии ионов CH_4 имеют более высокие значения. М. К.

18491. **Масс-спектры циклопентадиенильных соединений металлов. Часть 1. *Бис*-циклопентадиенильные соединения V, Cr, Fe, Co, Ni, Re и Ru и циклопентадиениды марганца и магния. Фридман, Ирса, Уилкинсон** (Mass spectra of cyclopentadienyl metal compounds. Part I. *Bis*-cyclopentadienyl compounds of V, Cr, Fe, Co, Ni, Re and Ru, and manganese and magnesium cyclopentadienides. Friedman L., Irsa A. P., Wilkinson G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3689—3692 (англ.)

Получены масс-спектры соединений состава $C_{10}H_{10}M$ с Mg (**I**), Mn (**II**), V (**III**), Cr (**IV**), Fe (**V**), Co (**VI**), Ni (**VII**), Ru (**VIII**) и $C_{10}H_{10}ReH$ (**IX**). Обнаружены следующие интенсивности главных ионов (при $I_{C_{10}H_{10}M^+} = 100$, первая цифра для иона M^+, вторая — $C_5H_5M^+$): **I** 139,0; 171,0; **II** 135,9; 156,7; **III** 26,8; 87,0; **IV** 55,3; 40,7; **V** 27,1; 36,5; **VI** 30,8; 34,3; **VII** 40,8; 74,5; **VIII** 6,0; 24,0; **IX** 3,5; —. Кроме того, с меньшей интенсивностью появляются ионы $C_8H_8M^+$, $C_8H_7M^+$, $C_8H_6M^+$, $C_6H_4M^+$, $C_5H_5^+$, но диссоциации на осколки меньше, чем C_5H_5, повидимому не происходит. Авторы отмечают сходство спектров **III**—**IX** со спектрами молекул типа AXA (CO_2, SO_2 и т. п.) и отличие от спектров

металлорганич. соединений типа $(C_2H_5)_2Zn$. Спектры I и II отличаются от остальных тем, что в этих случаях ионы $C_{10}H_{10}M^+$ менее стабильны, чем у остальных соединений, кроме того у I появляются ионы CH_3M^+ или $C_3H_3^+$. На основании этого авторы делают вывод об отличии характера связи M с кольцами в I и II от остальных в-в и полагают, что I и II являются ионными соединениями. Получить масс-спектр $C_{10}H_{10}Ti$ не удалось из-за неустойчивости этого соединения. Спектры V, VI, VIII и IX отличаются от III, IV и VII повышенным выходом ионов $C_{10}H_{10}M^+$. Масс-спектры *бис*-циклопентадиенильных соединений могут быть использованы для определения распространенности изотопов металлов. В случае III получены $V^{50} : V^{51} = 0{,}028 \pm 0{,}0002$. Найдены следующие потенциалы появления ионов (в *эв*, первая цифра M^+, вторая — $C_5H_5M^+$, третья — $C_{10}H_{10}M^+$): I 14,36; 10,98; 7,76; II 14,05; 11,25; 7,25; III 18,32; 12,68; 7,56; IV 16,15; 13,6; 6,91; V 17,1; 14,38; 7,05; VI 16,1; 14,20; 6,2; VIII 14,32, 12,67; 7,06. Предположено, что ионы появляются по следующим процессам: $C_{10}H_{10}M + e \rightarrow C_{10}H_{10}M^+ + 2e$; $C_{10}H_{10}M + e \rightarrow C_5H_5M^+ + C_5H_5 + 2e$; $C_{10}H_{10}M + e \rightarrow M^+ + 2C_5H_5$, причем все продукты образуются в основных состояниях и без кинетич. энергии. Путем вычитания из потенциалов появления ионов M^+ потенциалов ионизации металлов найдены следующие значения энергий $D(C_5H_5 - M)$ (*эв*, первая цифра) и из ур-ний $A(C_5H_5M^+) = D(C_5H_5 - M) + I(C_5H_5M)$ потенциалы ионизации C_5H_5M (*эв*, вторая цифра): I 3,36; 7,62; II 3,31; 7,94; III 6,05; 6,63; IV 4,70; 8,90; V 4,60; 9,78; VI 4,15; 10,05; VII 3,35; 9,32. Эти данные показывают, что связи в I, II и VII слабее, чем в остальных соединениях. М. Д.

18492. **Инфракрасный спектр водорода и дейтерия в области 1—2 μ. Порто, Дике** (Infrared spectrum of hydrogen and deuterium between one and two microns. Porto S. P. S., Dieke G. H.), J. Opt. Soc. America, 1955, **15**, № 6, 447—450 (англ.)

На 2-*м* решетке с 6000 штрихами на 1 *мм* с приемником PbS исследованы спектры испускания H_2 и D_2 в области 1—2 μ. Найдено 1180 линий D_2 и 1515 линий H_2, большинство которых принадлежат к переходам в известных системах полос. В области 1,7 μ и далее линии не принадлежат к каким-либо из известных систем полос. В. А.

18493. **Тонкая структура полос спектра испускания NO^+ и NO в шумановской области. Мишер** (Fine structure of NO^+ and NO emission spectra in the Schumann region. Miescher E.), Canad. J. Phys., 1955, **33**, № 6, 355—356 (англ.)

Исследована тонкая структура полос 1383(1,0), 1413,5 (0,1), 1428,7 (1,2), 1461,2 (0,2), 1511,5 (0,3), 1564,5 (0,4), 1620,8 (0,5) NO^+ (переход $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma^+$) и полос β′-системы 1633,5 (1,0), 1739,3 (1,2), 1775,9 (0,2) и 1835,1(0,3) молекулы NO в шумановской области. Последняя система отнесена к переходу $^2\Delta_i - {}^2\Pi_r$. Найдены следующие значения молекулярных постоянных T_e, A, B_e, α, D, ω_e, $\omega_e x_e$ (в *см*$^{-1}$) и r_e (в A): NO^+, $A^1\Pi$ соответственно 73469,6; —; 1,587; 0,024; $8 \cdot 10^{-6}$; 1608,9; 23,3 и 1,1926; $X\,^1\Sigma^+$ 0; —; 2,002; 0,0202; $6 \cdot 10^{-6}$; 2377,1; 16,35 и 1,0619; NO $B\,^2\Delta_i$, 60365; — 2; 1,330; 0,019; —; 1216,2; 16,4 и 1,303. В. А.

18494. **Спектр BrF и его энергия диссоциации. Бродерсен, Сикр** (Das Spektrum des BrF und seine Dissoziationsenergie. Brodersen P. H., Sicre J. E.), Z. Physik, 1955, **141**, № 5, 515—524 (нем.)

Снят спектр поглощения BrF при большой дисперсии (2,4 A / *мм*) в слоях до 144 *см*, для чего использовалась кювета с многократными отражениями. В главной системе полос $(0^+ - {}^1\Sigma^+)$ с помощью изотопич. эффекта определены значения v'. Наличие слабых полос в предиссоциационном континууме позволило разложить колебательную энергию верхнего состояния на невозмущенную часть и функцию возмущения. Первой части соответствует ф-ла: $T_v = 18\,281{,}2 + 377{,}6(v + 1/2) - 4{,}711\ (v + 1/2)^2 - 0{,}101(v + 1/2)^3$; основное состояние: $T_v = 0 + 672{,}6(v + 1/2) - 4{,}5 \cdot (v + 1/2)^2$. Экстраполяция невозмущенной последовательности приводит к значению энергии диссоциации на $Br(^2P_{1/2}) + F(^2P_{3/2})$ 22 915 *см*$^{-1}$, а отсюда к величине D_0 для основного состояния 19 230 *см*$^{-1}$=2,384 *эв*. Вторая система $(1 - {}^1\Sigma^+)$ соответствует ф-ле $T_v = 17\,385 + 378\ (v + 1/2) - 16\ (v + 1/2)^2$ *см*$^{-1}$ и ведет к границе 19 200 ± 40 *см*$^{-1}$. У ClF нарушения в 8 раз меньше, а предел сходимости соответствует $F + Cl^*$. Данные спектроскопич. определения совпадают с результатами других методов для энергии диссоциации F_2 и ClF. В.Д.-К.

18495. **Анализ вращательной структуры синглетной системы полос *A* окиси циркония. Улер, Окерлинд** (Die Rotationsanalyse des Singulett-Systems A des Zirkoniumoxyds. Uhler Ulla, Åkerlind Lars), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 15, 438 (нем.)

Исследована тонкая структура полос (0,0), (0,1), (1,0) и (2,1) синглетной системы *A* окиси циркония. Найдены следующие значения вращательных постоянных (в *см*$^{-1}$, для $Zr^{90}O^{16}$): $D'' = \sim 0{,}3 \cdot 10^{-6}$; $D' = \sim 0{,}4 \cdot 10^{-6}$; $B'' = 0{,}4242 - 0{,}0024\ (v'' + 1/2)$, $B'_v = 0{,}3958 - 0{,}0024 \cdot (v' + 1/2)$. В. А.

18496. **Спектроскопическое исследование свечения факельного разряда и его температуры. Михалевский В. Д., Мочалов К. Н.**, Тр. Казанск. хим. технол. ин-та, 1954, **18**, 35—51

Спектр факельного разряда (ФР) в кислороде при атмосферном давлении состоит главным образом из полос O_2 системы Шумана — Рунге и полос второй отрицательной системы O_2^+. Спектр ФР в воздухе содержит те же кислородные полосы, интенсивные полосы OH и полосы γ-системы NO. В спектре приэлектродной области, кроме того, присутствуют интенсивные полосы возбуждения азота — второй положительной группы N_2^* и первой отрицательной группы N_2^+. Спектр ФР в смеси NO с небольшим кол-вом N_2 состоит, главным образом, из полос C_2 Свана и полос CN; в смеси CH_4 с N_2 или NH_3 присутствуют также полосы радикалов NH, CH и атомные линии водорода. В спектре ФР почти всегда обнаруживаются атомные линии металлов, входящих в состав электрода. Молекулярная т-ра ФР, ее распределение по высоте факела, а также ее зависимость от частоты тока, определялись путем измерения распределения интенсивностей линий вращательной структуры полосы 3064 A радикала OH. Строился график функции $0{,}1 \lg(In / i) = A - K(K + 1)(1 / T)$, для чего измерялись интенсивности In линий ветви Q_1 полосы OH с известными значениями вращательных квантовых чисел K и факторов интенсивности i; A — постоянная величина, T — абс. т-ра. Одновременно производилось измерение интенсивности атомных линий Cu, испаряющейся из электрода. Измерения т-ры были выполнены при трех различных частотах генератора: $4{,}41 \cdot 10^7$, $3{,}54 \cdot 10^7$ и $3{,}15 \cdot 10^7$ *гц* для различных участков по высоте факела, начиная от электрода через каждые 10 *мм*. Кривые распределения т-ры для всех изученных частот имеют одинаковый характер, но среднее значение т-ры уве-

личивается по мере увеличения частоты. Температурная кривая имеет два максимума. Первый — на расстоянии 10 *мм* от поверхности электрода и достигает т-ры 3920° K, второй — на расстоянии 80—90 *мм*. В минимуме т-ра на 400—700° ниже, чем в первом максимуме. Измерение электронной т-ры по атомным линиям Sn производилось путем измерения интенсивности следующих линий: 2850,6; 3262,3; 2839,989; 3175,0; 3009,1; 2863,3 и 3034,1 A, вероятности переходов которых известны. Т-ра определялась из наклона прямой $\lg (I_{mn} / P_{mn}) = -0,625 \ (E_{mn} / T)$, где I_{mn} — относительные интенсивности спектральных линий, E_{mn} — энергия возбужденного уровня соответствующей линии в $см^{-1}$. $P_{mn} = h\nu_{mn} A_{mn} (g_m / g_0)$, T — абс. т-ра. При измерении использованы два электрода из сплава Cu-Sn с содержанием Sn 1 и 5%. При использовании электрода с 5% Sn получилась средняя т-ра 7850° K, что объясняется, вероятно влиянием реабсорбции. Для электрода с 1% Sn средняя т-ра равна 5200° K. Т-ра, измеренная по атомным линиям Sn, больше чем в 1,5 раза превышает т-ру, измеренную по спектру OH. Авторы считают, что это может вызываться влиянием реабсорбции, возможностью высвечивания Sn и OH в различных областях разряда и, наконец, возможностью того, что молекулярная т-ра, получаемая по спектру OH, и электронная — по линиям Sn, для ФР не совпадают. Ю. Е.

18497. **Конференция по электронным спектрам молекул** (Symposium over electronenspectra van moleculen), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 42, 715—760 (голл.)

Сообщение о конференции, организованной Секцией физ. химии и коллоидной химии совместно с Нидерландским о-вом естественных наук 20—21 мая 1954 года в Лейдене. Доклады: Крониг (Kronig R.), Электронные спектры молекул; Дранен, Гердинг (Dranen J. van, Gerding H.), Экспериментальные данные для некоторых молекул; Маккор, Остерхофф, Крейзинга (Mackor E. L., Oosterhoff L. J., Kruizinga J. H.), Вычисление энергетических уровней ароматических молекул методом молекулярных орбит; Сантен (Santen J. H. van), Соображения симметрии в электронных спектрах; Дранен (Dranen J. van), Вычисление интенсивностей в электронных спектрах молекул; Даммерс-де-Клерк (Dammers-de Klerk A.), Флуоресценция и фосфоресценция; Груневеге (Groenewege M. P.); Интерпретация некоторых экспериментальных данных, касающихся электронных спектров молекул; Кетелар (Ketelaar J. A. A.), Заключительное слово. М. П.

18498. **Спектр испускания бензола.** Лич (Le spectre d'émission du benzène. Leach Sydney), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, **51**, № 10, 556—567 (франц.)

Для получения спектра испускания бензола сконструирована разрядная трубка с двумя полыми, охлаждаемыми водой, электродами. Разряд при 3300, 4400 и 10 000 *в* поддерживался введением газообразного H_2. В полученном таким образом спектре в области 2525—3180 Å наблюдалось 154 полосы, приписанные запрещенным переходам ${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$. Приведены таблицы с отнесением полос и указаны частоты основных колебаний в возбужденном электронном состоянии. Миним. время жизни для состояния B_{2u} $6 \cdot 10^{-5}$ сек. Е. П.

18499. **Спектры поглощения и химическое строение. IV. Ненасыщенные альдегиды, кетоны и карбоксильные кислоты.** Хираяма (Absorption spectra and chemical structure. IV. Unsaturated aldehydes, ketones and carboxylic acids. Hirayama Kenzô), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 383—384 (англ.)

Для α-альдегид- и α-кетосопряженных полиенов предложено ур-ние для расчета положения 1 максимума поглощения в петр. эфире, гексане и лигроине: $(\lambda_{макс})^2 = (39,78 - 39,33 \cdot 0,920^N) \cdot 10^4$ $м\mu^2$. Способ вычисления N приведен ранее (РЖХим, 1955, 33821). Для α-карбоксиполиенов применимо это же ур-ние с $N = -0,3$ (см. ссылку выше), для полиеновых α,ω-диальдегидов, α-кето-ω-альдегидов, α,ω-дикетонов, α-кето-ω-карбоновых, α-альдегидо-ω-карбоновых и α,ω-дикарбоновых к-т дается ф-ла: $(\lambda_{макс})^2 = (37,69 - 34,67 \times \times 0,920^N) \cdot 10^4$ $м\mu^2$. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 15294. О. Г.

18500. **Спектроскопическое исследование механизма реакции конденсации β-ионона с этиловым эфиром γ-бромкротоновой кислоты.** Словохотова Н. А., Самохвалов Г. И., Миропольская М. А., Вакулова Л. А., Жукова Л. П., Преображенский Н. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1954, **18**, № 6, 692—693

См. РЖХим. 1955, 28781. Дополнительно сняты УФ-спектры метиловых эфиров к-т, полученных при омылении эфира, образующегося при конденсации β-ионона и эфиров γ-бромкротоновой к-ты. У эфира β-ионолиденкротоновой к-ты $\lambda_{макс} = 325$ $м\mu$, а у эфира к-ты из легко омыляемой части [эфира $\lambda_{макс} = 315$ $м\mu$, что дает основание авторам приписать указанной к-те структуру I.

C(CH$_3$)$_2$CH$_2$CH$_2$CH=C(CH$_3$)C=CHCH=C(CH$_3$)CH=CHCH$_2$COOH
|———————————————|

I

C(CH$_3$)$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C(CH$_3$)=CCHCHC(CH$_3$)=CHCH=CHCOOH
|———————————————|

II

C(CH$_3$)$_2$CH$_2$CH$_2$CH=C(CH$_3$)C=CHCH=C(CH$_3$)CH$_2$CH=CHCOOR
|———————————————|

III

Из других фракций продукта взаимодействия β-ионона с этиловым эфиром γ-бромкротоновой к-ты образуются продукты с $\lambda_{макс} = 285$ с различной интенсивностью. Под действием оснований одновременно с омылением происходит изомеризация с образованием к-т со структурами I и II и сдвиг максимума УФ-поглощения на 30—40 $м\mu$ в длинноволновую сторону. На основании этого авторы делают вывод, что основным продуктом конденсации является неустойчивый к действию оснований эфир со структурой III. М. П.

18501. **Этиловый эфир креатина.** Молд, Гор, Линч, Шанц (Creatine ethyl ether. Mold James D., Gore Robert C., Lynch Joseph M., Schantz E. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 178—180 (англ.)

Сняты УФ-спектры поглощения креатина (I), креатинина (II) и этилового эфира креатина (III) при различных pH. Приведены кривые поглощения. У I обнаружено незначительное поглощение как при pH 7, так и 5. В спектре II при pH <7 (~5), наблюдался характерный максимум поглощения. При pH 5,5 в спектре III отмечается небольшое поглощение у 235 $м\mu$, которое в течение 24 час. неуклонно возрастало, приближаясь к величине, эквивалентной поглощению эквимолярного кол-ва II, при pH 7 это значение достигалось за 30 мин. Такое поведение указывает, по мнению авторов, что III не является производным II, но III превращается в II при pH ⩾5,5, причем скорость р-ции возрастает с ростом pH. Максимумы поглощения II и III со временем понижаются, что объясняется установлением равновесия креатин-креатинин.

ХИМ

Снят ИК-спектр хлоргидрата III и сравнен со спектрами хлоргидратов I и II. Найдено, что спектры хлоргидратов III и I подобны, а спектры хлоргидратов III и II заметно отличаются. Наличие сильных полос поглощения 1730 и 1220 *см*$^{-1}$ в спектре III подтверждает, что спирт связан с молекулой I типичной эфирной связью. О. Г.

18502. О количественном учете поглощения при эффекте Тиндаля в УФ-спектрах поглощения протеинов. Байцер, Шауэнштейн (Über die quantitative Berücksichtigung der Tyndallabsorption im UV-Absorptionsspektrum von Proteinen. Bayzer H., Schauenstein E.), Microchim. acta, 1955, № 2-3, 490—494 (нем.; резюме англ., франц.)

Автор указывает на необходимость учета эффекта Тиндаля в УФ-спектрах протеинов. Учитывать рассеянный свет можно путем экстраполяции части спектра, в которой отсутствует поглощение (имеется только рассеяние) света, на область, в которой лежат полосы поглощения белков. Правильность подобной идеи подтверждается исследованием УФ-спектра поглощения 16%-ного р-ра γ-глобулина, разбавленного 0,9%-ным р-ром NaCl (причем получается совершенно прозрачный р-р), и 16%-ного р-ра γ-глобулина в воде, разбавленного водой, с примесью небольшого кол-ва NaCl (мутный р-р). Во втором случае поглощение в спектре складывается из поглощения самого исследуемого в-ва и рассеяния вследствие эффекта Тиндаля. В тех случаях, когда lgε рассеянного света не является линейной функцией частоты γ, можно экстраполировать линейную зависимость lgε от lgν. Е. П.

18503. Спектрофотометрия в инфракрасной области; ее значение для физики и химии. Леконт (Spectrophotométrie dans l'infrarouge; son importance en Physique et en Chimie. Lecomte Jean), Rev. optique, 1954, **33**, № 11, 553—566 (франц.)

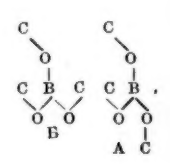
Вступительный доклад на заседании секции спектрофотометрии и спектрографии конференции по исследованиям в ИК-области в марте 1954 г. М. Д.

18504. Колебательный спектр иона сульфита в сульфите натрия. Эванс, Бернстейн (The vibrational spectrum of the sulphite ion in sodium sulphite. Evans J. C., Bernstein H. J.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 7, 1270—1272 (англ.)

Получены спектр комб. расс. с поляризационными измерениями и ИК-спектр водн. р-ра Na_2SO_3. Подтверждена пирамидальная структура (симметрия C_{3v}) иона SO_3, при этом к основным частотам отнесены (в *см*$^{-1}$, в скобках частота в ИК-спектре, отнесение и степень деполяризации): 967 (1002, ν_1, *A*, 0,47), 933 (954, ν_3, *E*, 0,86), 620 (632, ν_2, *A*, сл. пол.), 469, (ν_4, *E*, 0,86). Различия в положении частот, наблюдаемых в ИК-спектрах и спектрах комб. расс., объясняются внутримолекулярными взаимодействиями. На основании опытных значений частот произведен расчет силовых постоянных с помощью потенциальных функций с 4 постоянными. Найдено $k_{S-O} = 5{,}49$ и $k_{OSO} = 1{,}01 \cdot 10^5$ *дн/см*. При этих постоянных основные частоты иона $S^{34}O_3^{16}$ равны ν_1 972, ν_2 623, ν_3 937, ν_4 457 *см*$^{-1}$. Ю. Е.

18505. Колебательный спектр и строение эфира борной кислоты. Бехер (Schwingungsspektrum und Struktur des Borsäuremethylesters. Becher H. J.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, **2**, № 5—6, 276—289 (нем.)

С целью изучения строения $B(OCH_3)_3$ получены спектр комб. расс. с качеств. поляризационными измерениями и ИК-спектр поглощения. Возможная частичная двоесвязность связей B—O должна препятствовать свободному вращению групп OCH_3. При этом возможен ряд конфигураций $B(OC)_3$. На основании небольшого числа наблюдаемых линий комб. расс. автор заключает, что наиболее вероятны две высокосимметричные формы *А* и *Б*, в которых все атомы B, O и C расположены в одной плоскости, а атомы H — вне этой плоскости. Число поляризованных линий комб. расс. (три в области частот комплекса $B(OC)_3$) и отсутствие ИК-полос, соответствующих двум из них 727 и 1114 *см*$^{-1}$, позволяет считать наиболее вероятным строение *А* с симметрией C_{3h}. В этом предположении дано следующее отнесение основных наблюдаемых



частот: *A'* 2869, 2941 (вал. CH_3), 1469 (деф. CH_3), 1176 (деф. CH_3), 1114 (ν_1, вал. C—O), 727 (ν_2, вал. B—O), 320 (ν_3, деф. BOC); *A''* 2925 (вал. CH_3), 1511 (деф. CH_3), 1247 (деф. CH_3), 664 (ν_4, деф. BO_3, непл.), 545 (деф. BOC, ν_5); *E'* 2875, 2960 (вал. CH_3), 1484, 1492 (деф. CH_3), 1196 (деф. CH_3), 1361 (вал. B—O, ν_6), 1037 (вал. OC, ν_7), 524 (деф. BO_3, ν_8), 200 (деф. BOC, ν_9); *E''* 2989 (вал. CH_3), 1469 (деф. CH_3), 1240 (деф. CH_3), 575 (деф. BOC, ν_{10}). Возможность указанного отнесения подтверждает выбранную модель. Для основных частот ν_1—ν_3 и ν_6—ν_9 симметрии *A'* и *E'* произведен расчет на основании простой валентно-силовой модели без учета взаимодействия связей; группа CH_3 принималась за точечную массу. Рассчитанные силовые постоянные равны: k_{BO} 4,32; k_{OC} 5,34; k_{BOC} 0,60, k_{OBO} $0{,}283 \cdot 10^5$ *дн/см*. Лучшее совпадение с опытом достигается при $k_{BO} = 4{,}55$ и $k_{OC} = 5{,}15 \cdot 10^5$ *дн/см*. Полученная величина k_{BO} позволяет считать связь B—O ординарной. Плоское расположение атомов B, O, C и отсутствие свободного вращения групп O—CH_3 можно объяснить либо электростатич. притяжением между положительными группами CH_3 и отрицательными атомами O, либо тем, что уже небольшая двоесвязность связи B—O достаточна для торможения вращения. Ю. Е.

18506. Изменение положения и интенсивности γ-полосы группы CH бензола в инфракрасном спектре поглощения. Киниц (Lage- und Intensitätsänderung der γ-CH-Bande des Benzols im ultraroten Absorptionsspektrum. Kienitz Hermann), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 18, 511 (нем.)

Исследованы положение и интенсивность полосы-γ CH бензола в ИК-спектре, в р-рах в следующих р-рителях: *н*-C_6H_{14}, циклогексан, декалин, CCl_4, 1,4-диоксан, *п*- и *м*-ксилол, толуол, этилбензол, *о*-ксилол, CS_2, $C_2H_3Cl_3$, $(C_2H_5)_2O$, $CH_3COOC_5H_{11}$, $CHCl_3$, $CH_3COOC_2H_5$, $C_2H_2Cl_4$, циклогексанол, бутанол-2, пентанол, циклогексанон, бутанол-1, ацетон, изобутанол, пропанол-1, ацетилацетон, C_2H_5OH, пропанол-2, нитрометан, ацетонитрил; во всех исследованных смесях конц-ия C_6H_6 оставалась постоянной (2 мол.%). В р-рах наблюдается смещение полосы-γ CH в коротковолновую сторону. Отмечено, что для большинства исследованных р-ров выполняется выведенное ранее соотношение $\Delta\nu/\nu \sim (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ (Bauer E., Magat M., J. phys. et radium, 1938, **9**, 319), где ε — диэлектрич. проницаемость р-рителя. М. П.

18507. Инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния N-окиси пиридина. Ито, Хата (Infrared and Raman spectra of pyridine N-oxide. Ito Mitsuo, Hata Norisuke), Bull.

Chem. Soc. Japan, 1955, **28,** № 5, 353 — 355 (англ.)

Для анализа колебательной структуры УФ-спектра поглощения N-окиси пиридина (I) (РЖХим, 1956, 6122) авторы получили ИК-спектр поглощения и спектр комб. расс. I в жидком и твердом состояниях и в р-рах в $CHCl_3$, C_2H_5OH, H_2O. На основании полученных данных и сопоставления со спектрами C_6H_6, C_6H_5D и C_5H_5N дано следующее отнесение основных частот (*см*$^{-1}$): симметрия C_{2v} 281, ν_1, неплоск. деф. кол. O; 373, ν_2 (B_2), кол. кольца; 402, ν_3 (A_2), кол. кольца; 478, ν_4, плоск. деф. кол. O; 549, ν_5 (A_1), кол. кольца; 638, ν_6 (B_1), кол. кольца; 674, ν_7 (B_2), неплоск. деф. кол. H; 832, ν_8 (A_1), вал. кол. O; 1015, ν_9 (A_1), кол. кольца; 1170, ν_{10} (A_1) плоск. деф. кол. H, 1243, ν_{11} (B_1), плоск. деф. кол. H, 1321, ν_{12} (B_1), плоск. деф. кол. H; 1467 и 1605, ν_{13} и ν_{14} (A_1), кол. кольца; 2926, ν_{15} вал. кол. H; остальные частоты являются обертонами и составными тонами. Е. П.

18508. Идентификация замещенных в боковой цепи моноалкилбензолов по инфракрасным спектрам поглощения. Потс (Infrared characterization of side-chain substitution of monoalkyl benzenes. Potts W. J., Jr), Analyt. Chem., 1955, **27,** № 6, 1027—1030 (англ.)

Все замещенные моно-*н*-алкилбензолы характеризуются сильными полосами поглощения при $\sim 14{,}3$ и 13,4 μ. При одновалентном заместителе в α-положении полоса смещается до 13,2 μ. Если заместитель находится в β- или следующих положениях, то полоса не смещается. При дизамещениях с заместителями в α и β имеется полоса $\sim 13{,}2$ μ, а при наличии двух заместителей в α полоса смещается в коротковолновую сторону. Отклонения от указанных закономерностей наблюдаются при заместителях C_6H_5 и Cl. Т. Я.

18509. О спектре комбинационного рассеяния циклогексена. Ульбрих (Zum Raman-Spektrum des Cyclohexens. Ulbrich Raimund), Z. Naturforsch., 1955, **10b**, № 10, 602—603 (нем.)

Найдено, что при длительном облучении в спектре комб. расс. циклогексена кроме известной частоты вал. кол. группы CH при 3022 *см*$^{-1}$ наблюдается появление новой более слабой полосы при 3062 *см*$^{-1}$. На основании того, что в бензоле частота вал. кол. группы CH имеет значение, близкое к указанному (3063 *см*$^{-1}$), автор считает возможным отнести частоту 3062 *см*$^{-1}$ к колебаниям групп CH циклогексена у атомов углерода, связанных двойной связью. М. П.

18510. Инфракрасные спектры алкилсиланов. I. Вестермарк (Infrared spectra of alkylsilanes. I. Westermark Henrik), Acta chem. scand., 1955, **9,** № 6, 947—954 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения в области 2—15 μ следующих алкилсиланов: $(CH_3)_3SiC_2H_5$; $(CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$; $(CH_3)(C_2H_5)_3Si$; $(C_2H_5)_4Si$; $(CH_3)_2(C_2H_5)SiH$; $(C_2H_5)_3SiH$; $(CH_3)_3(н\text{-}C_3H_7)Si$; $(CH_3)_2(н\text{-}C_3H_7)_2Si$; $(CH_3)(н\text{-}C_3H_7)_3Si$; $(н\text{-}C_3H_7)_4Si$; $(CH_3)_2(н\text{-}C_3H_7)SiH$; $(н\text{-}C_3H_7)_2SiH_2$; $(CH_3)\cdot(н\text{-}C_3H_7)_2SiH$; $(н\text{-}C_3H_7)_3SiH$; $(CH_3)_3(н\text{-}C_4H_9)Si$; $(CH_3)_2\cdot(н\text{-}C_4H_9)_2Si$; $CH_3(н\text{-}C_4H_9)_3Si$; $(н\text{-}C_4H_9)_4Si$; $(н\text{-}C_4H_9)SiH_3$; $(н\text{-}C_4H_9)_2SiH_2$; $(н\text{-}C_4H_9)_3SiH$; $(н\text{-}C_5H_{11})SiH_3$; $(н\text{-}C_5H_{11})_2SiH_2$; $(н\text{-}C_5H_{11})_3SiH$; $(н\text{-}C_6H_{13})SiH_3$; $(н\text{-}C_8H_{17})SiH_3$; $(C_6H_5)_2SiH_2$; $(C_6H_5)_3SiH$. Сопоставление спектров показало, что полоса валентного колебания Si — H последовательно смещается с 4,62 μ в группе SiH_3 до 4,68—4,69 μ в SiH_2 и 4,74 μ в SiH. У фенилсиланов эти частоты повышены: до 4,64 μ у $(C_6H_5)_2SiH_2$ и 4,68 μ у $(C_6H_5)_3SiH$. Отмечается наличие в алкилсиланах полос деформационных колебаний групп CH_2 и CH_3 при 6,8; 7,3; 7,5 μ, наблюдаемых также в алканах. У алкилсиланов наблюдается отсутствующая у алканов полоса 7,1 μ. У силанов с группой SiH_3 наблюдаются полосы 10,6—10,7; 10,85 и 13,4—13,5; 14,0; 14,4—14,5 μ; с группой SiH_2 — при 10,6—10,7 μ; 11,2 и 14,0 μ. В соединениях с группой $(CH_3)_3Si$ наблюдаются две полосы (в 1%-ном р-ре CS_2) 11,7 и 12 μ и полоса в области 14,4—14,5 μ. Для группы $Si(CH_3)_2$ характерно сильное поглощение при 12,0 μ, но отсутствует полоса 11,7 μ. Отмеченные полосы могут быть использованы для аналитич. целей. Ю. Е.

18511. Колебательный спектр, ассоциация и термодинамические свойства газообразной уксусной кислоты. Уэлтнер (The vibrational spectrum, associative and thermodynamic properties of acetic acid vapor. Weltner William, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77,** № 15, 3941—3950 (англ.)

С целью изучения ассоциации молекул уксусной к-ты (I) в газообразном состоянии исследованы ИК-спектры CH_3COOH и CH_3COOD в области 280—1140 *см*$^{-1}$ при 25 и 175° и теплоемкость I в интервале т-р 95—270° при давл. 249, 507 и 760 *мм* рт. ст. Определены также теплоты испарения I при указанных давлениях. Проведено отнесение частот в ИК-спектрах мономера I и его димера, образованного водородными связями. Полосы 650 и 660 *см*$^{-1}$, появляющиеся в спектре I при высокой т-ре, приписаны неплоским колебаниям связи O — H в *цис*- и *транс*-формах мономера. При образовании димера частоты, соответствующие этим колебаниям, увеличиваются. Сравнение эксперим. значений теплоемкости с вычисленными показывает, что в газообразном состоянии имеются только мономерные и димерные молекулы, в то время как в ряде прежних работ предполагалось существование также тримеров, тетрамеров и т. д. Теплота и энтропия р-ции диссоциации димеров при 100° равны соответственно 15,050 *ккал/моль* и 36,30 *кал/моль град* в хорошем согласии с результатами предыдущей работы (Taylor M. D., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 315), полученными из измерений плотности газа при низких давлениях. Высота потенциального барьера, тормозящего вращение группы CH_3, равна 2500 ± 700 *кал/моль* (оценка производилась путем сравнения эксперим. и вычисленных значений теплоемкости, разность между которыми приписывалась вращению группы CH_3). При помощи этого значения для высоты потенциального барьера и проведенного авторами отнесения частот ИК-спектров табулированы термодинамич. функции для мономера и димера при т-рах от 0—1500° K. При этом предполагалось, что разность энергии ΔE между *цис*- и *транс*-изомерами молекулы равна 1500 *кал/моль* в соответствии с данными прежних работ (Mariner T., Bleakney W., Phys. Rev., 1947, 72, 792; Williams V Z., J. Chem. Phys., 1947, 15, 243) для муравьиной к-ты. Проведено сравнение теоретич. и эксперим. значений энтропии I при 25°. О. П.

18512. Инфракрасные спектры производных дифенилового эфира. Кимото (Diphenyl Ether誘導體の赤外線吸收スペクトル. 木本正七郎), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan 1955, **75**, № 6, 763—764 (япон.; резюме англ.).

Исследованы ИК-спектры поглощения дифенилового эфира $C_6H_5OC_6H_5$ и его производных с заместителями в одном кольце: *n*-CH_3, *o*-CH_3, *n*-NH_2, *м*-NH_2, *o*-NH_2, *n*-NO_2, *n*-$COCH_3$ и в двух кольцах: *n*-CH_3, *n'*-CH_3, *n*-OCH_3, *n'*-CH_3, *n*-NO_2, *n'*-$COCH_3$, *м*-NO_2, *n'*-$COCH_3$, *n*-OCH_3, *n'*-$COCH_3$, *n*-Cl, *n'*-$COCH_3$, *n*-CH_3, *n'*-$COCH_3$, *м*-NH_2, *n'*-$COCH_3$, *o*-NH_2, *n'*-$COCH_3$, ксантона и дибензодиоксана. Интенсивное поглощение в области 8,0—8,25 μ отнесено к эфирной связи между двумя бензольными кольцами, кроме того, отмечено поглощение средней интенсивности в области 8,6—7,7 μ. В производных 4-ацетилдифенилового эфира отмечено, что положение полосы поглощения карбонильной группы

в $COCH_3$ примерно постоянно и полоса появляется (~6,03 μ) независимо от второго заместителя. М. П.

18513. Молекулярное строение диацетила в газообразном и жидком состояниях и в растворе. Миядзава (氣體, 液體, 溶液中のジアセチルの分子構造. 宮澤辰雄), 日本化學雜誌), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 9, 743—746 (япон.)

С целью изучения внутреннего вращения в молекуле диацетила (I) исследованы ИК-спектры I в газообразном и жидком состояниях и в р-рах I в CCl_4 при комнатной т-ре, а также (для газов) при 100°. Спектры получены в интервале 650—3500 *см*$^{-1}$, а в жидкости также в интервале 500—650 *см*$^{-1}$. Число наблюдаемых колебаний, лежащих в интервале 700—1800 *см*$^{-1}$, указывает на то, что в молекуле I имеется только одна конфигурация — *транс*-изомер. Этот вывод подтверждается тем, что вблизи 1780 *см*$^{-1}$ наблюдается только одна полоса поглощения, относящаяся к колебаниям связи C — C = O. Произведено отнесение частот основных колебаний и показано, что весь наблюдаемый спектр может быть удовлетворительно объяснен, исходя из существования одного *транс*-изомера. Рассмотрение ван-дер-ваальсовых радиусов атомов O и метильных групп показывает, что для *цис*-изомера перекрытие электронных оболочек должно быть заметно большим, чем для *транс*-изомера. Расчет электростатич. потенциала между радикалами C = O также показывает, что *транс*-изомер значительно устойчивее, чем *цис*-изомер. О. П.

18514. О кумуленах. VII. Инфракрасные спектры некоторых кумуленов и ацетиленгликолей. Оттинг (Über Kumulene. VII. Die Ultrarotspektren einiger Kumulene und Acetylenglykole. Otting Walter), Chem. Ber., 1954, **87**, № 4, 611—624 (нем.)

Получены ИК-спектры в области от 2 до 15,5 μ ряда кумуленов: тетрафенилэтилена, тетрафенилаллена, тетрафенилбутатриена, тетрафенилгексапентаена, *бис*-дифениленэтилена, *бис*-дифениленбутатриена, *бис*-дифениленгексапентаена, *бис*-(2-нитродифенилен)-бутатриена *A* и *B* (I) (*A*—более быстро диффундирующая компонента при хроматографич. адсорбции, *B* — соответственно более медленно диффундирующая), *бис* (2-нитродифенилен)-этиленов *A* и *B* (II), *бис*-(2-бромдифенилен)-бутатриена, дифенил-*бис*-(*n*-хлорфенил)-бутатриена, дифенил-*бис*-(*n*-дифенилил)-бутатриена, дифенил-ди-α-нафтил-бутатриена, тетрафенилбутиндиола (III), тетрафенилгексадиин-(2,4)-диола-(1,6), *бис*-дифениленгексадиин-(2,4)-диола (1,6) (IV), *бис*-(2 нитрофенилен)-бутиндиола (1,4). Для сравнения получены спектры дифенилметана, бензофенона, флуорена, флуоренона и 2-нитрофлуоренона. Отмечено сходство спектров тетрафенилкумуленов с *n*=1, 2, 3 и 5. В отличие от полос, приписываемых колебаниям в крайних кольцах и системах колец, полосы, соответствующие колебаниям кумулированных цепей (~5,0—5,2 μ) в симметрично построенных молекулах тетрафенил- и *бис*-дифениленкумуленов, мало интенсивны, что объясняется незначительным изменением дипольного момента при колебаниях. Для *A*- и *B*-форм I на основании рассмотрения спектров и сопоставления с теоретич. предположениями о влиянии отличия в пространственной конфигурации на частоты сделан вывод, что форма *A* представляет собой *транс*-, а форма *B* — *цис*-изомер. Аналогично идентифицированы *A* и *B*-формы II, первая из которых является *цис*-, а вторая — *транс*-изомером. Для остальных кумуленов, которые не удалось разделить хроматографированием, предполагается, что спектры относятся к смеси *цис*-и *транс*-изомеров. В спектрах гликолей наблюдаются полосы вал. кол. OH при 2,8—3 μ и деф. кол. OH при 7,48 μ. В III полоса C ≡ C не обнаружена, так как она, вероятно, неактивна в ИК-спектре; в IV эта полоса появляется при 4,65 μ. Полосы при 9,5 и 10 μ отнесены к колебаниям C — O. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 28772. В. В.

18515. Внутрикомплексные соединения. Часть III. Инфракрасные спектры флавонов и флаванонов. Шоу, Симпсон (Chelate systems. Part III. Infrared spectra of flavanones and flavones. Shaw B. L., Simpson T. H.), J. Chem. Soc., 1955, March, 655—658 (англ.)

Исследовано положение частот валентного колебания C=O в ИК-спектрах поглощения р-ров в CCl_4 флаванонов (I) (незамещенного, 7-метокси-, 7,4′-диметокси-, 5-окси-) и флавонов (II) (незамещенного, 7,3′- и 4′-метокси, 7,3′-, 7,4′-, 3′,4′-диметокси-, 3- и 5-окси-, 3,5-диокси-, 3-окси-7-метокси-, 3-окси-3′-метокси, 3-окси,3′,4′-диметокси-, 3-окси-7,3′-диметокси, 3-окси-7,4′-диметокси-, 5-окси-7-метокси-, 5-окси-3-метокси-, 5-окси-4′-метокси-, 5-окси-7,3′-диметокси, 7,3′,4-триметокси-). Обнаружено понижение частоты C=O при введении группы CH_3O в положение 7 в I на 10 *см*$^{-1}$, а при введении OH в положение 5 на 40 *см*$^{-1}$ (до 1648 *см*$^{-1}$). Причиной последнего понижения является образование внутримолекулярной связи по типу *A*. При переходе к II наблюдается общее понижение частот C=O на ~40 *см*$^{-1}$, объясняемое сопряжением кратных связей. Исключением является 5-окси-II, в спектре которого частота C=O даже повышена на 4 *см*$^{-1}$. В 3-окси-II частота C=O снижена на 30 *см*$^{-1}$ в сравнении с другими флавонами, что также объясняется образованием внутримолекулярных связей, однако введение в соединения этого типа группы OH в положение 5 вызывает обратный эффект — повышение частот C=O: 5-окси-7,3′-диметокси-II получен добавлением $(CH_3)_2SO_4$ к р-ру 5,3′-диокси-7-метокси-II в спирте и водн. 1 н. Na_2CO_3, т. пл. 132—133° (пропанол); ацетат, т. пл. 155—157° (сп.). Из 5,3′-диокси-II аналогично получен 3′-метиловый эфир, т. пл. 145—148° (сп.); ацетат 120—122° (сп.); 3-окси-7,3′-диметоксифлавон получен окислением 2′-окси-3,4′-диметоксихалкона 30%-ной H_2O_2 в гор. сп. и водн. NaOH, т. пл. 171—172° (сп.). Сообщение I, II, см. J. Chem. Soc., 1952, 4268, 5027. Ю. Е.

18516. Исследования неорганических координационных соединений с помощью инфракрасной спектроскопии. II. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния 1,2-дироданоэтана в связи с новым типом оптической изомерии координационных соединений. Мидзусима, Итисима, Накагава, Куальяно (Infrared studies of inorganic coordination compounds. II. Infrared and Raman spectra of 1,2-dithiocyanatoethane in relation to a new type of optical isomerism of coordination compounds. Mizushima San-ichiro, Ichishima Isao, Nakagawa Ichiro, Quagliano J. V.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 4, 293—296 (англ.)

Исследованы ИК-спектр и спектр комб. расс. $NCSH_2C — CH_2SCN$ (I) в твердом состоянии и в р-ре в $CHCl_3$ (ИК-спектр) с целью выяснить, имеется ли аналогия между конфигурациями молекул I и поворотной изомерией в 1,2-дизамещенных этанах. Приведены значения частот и оценки интенсивностей. В твердом состоянии почти все ИК-частоты не совпадают с частотами комб. расс.; это доказывает, что молекулы I в твердом состоянии находятся в *транс*-форме, име-

ющей центр симметрии. В р-ре в $CHCl_3$, помимо всех частот, наблюдавшихся в твердом состоянии, появляется ряд новых частот, что указывает на наличие в р-ре, помимо *транс*-изомера, второго изомера. Проведенный авторами приближенный расчет скелетных колебаний молекулы I показывает, что этот второй изомер представляет собой повернутую (на 120°) форму. Появляющиеся в р-ре новые полосы в основном совпадают с полосами, наблюдающимися в спектре координационного комплекса 1,2-диродаоэтандихлорплатины, в котором нет полос, относящихся к *транс*-изомеру. Авторы делают отсюда вывод, что связи в комплексе образуются с аддендом в повернутой форме, а не в *цис*-форме, как это считалось ранее. Это приводит к появлению нового типа оптич. изомерии в координационном комплексе, предсказанного авторами ранее (РЖХим, 1955, 5150), так как повернутый изомер имеет две формы, представляющие собой зеркальные изображения друг друга. Вывод, что связи в комплексе образуются в повернутой форме, подтверждается и межатомными расстояниями в комплексе: расстояние между двумя атомами S в плоском квадратном комплексе равно 3,35 A, что совпадает с этим расстоянием в повернутой форме, в то время как *цис*-форма привела бы к расстоянию 2,75 A. О. П.

18517. Инфракрасные спектры поглощения неорганических координационных комплексов. III. Деформационные частоты аддендов NH_3. М и д з у с и м а, Н а к а г а в а, К у а л ь я н о (Infrared absorption spectra of inorganic coordination complexes. III. Deformation frequencies of the NH_3 ligand. M i z u s h i m a San-ichiro, N a k a g a w a I c h i r o, Q u a g l i a n o J. V.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1367—1368 (англ.)

Предположив, что деформационные колебания групп NH_3 в неорганич. комплексах носят такой же характер как CH_3 в органич. соединениях, авторы рассчитали их частоты по методу $F-G$-матриц потенциальной функцией Юри—Бредли и постоянными $H_{HNH}=0{,}540\cdot10^5$, $H_{HNM}=0{,}182\cdot10^5$ *дн/см*; $F_{H...H}=0{,}060\cdot10^{-11}$; $F_{H...M}=0{,}100\cdot10^{-11}$ *дн/см*, $k'=-0{,}040$. Найдено для $[Co(NH_3)_6]^{3+}$: вырожденные деф. кол. (первая цифра — выч., вторая — опыт, в $см^{-1}$): NH_3 1579; 1610; ND_3 1156; 1162; симм. деф. кол. NH_3 1340; 1330; ND_3 1021; 1024; деф. кол. NH_3 854; 835; ND_3 628; —; сняты ИК-спектры других координационных соединений с NH_3. Найдены частоты деф. кол. NH_3 ($см^{-1}$, первая цифра—вырожд. кол., вторая—симм. кол.; третья—деф. кол.): $[Co(NH_3)_6]J_3$ 1615; 1330; 810; $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ 1600; 1310; 845; $[Co(NH_3)_5Br]Br_2$ 1570; 1310; 830; $[Pd(NH_3)_4]PdCl_4$ 1632; 1283; 785; $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_2$ 1610; 1325; 840. Авторы возражают против отнесения этих частот к колебаниям M — N в октаэдрическом катионе (РЖХим, 1954, 44334). Связь M — N ковалентная, т. к. в случае ионной связи должны отсутствовать деф. кол. группы NH_3 при $\sim 800\ см^{-1}$. Сообщение II, см. предыдущий реф. Е. П.

18518. О дублете у 13,8 μ в инфракрасном спектре полиэтилена. К а й з е р (Über das Dublett bei 13,8 μ im Ultrarot-Spektrum des Polyäthylens. K a i s e r R u d o l f), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 17, 483—484 (нем.)

Приведены ИК-спектры поглощения пленок полиэтилена в области 13,5—14,3 μ. При нагревании пленки толщиной 20 μ более интенсивная из двух полос поглощения деф. кол. CH_2 при 13,7 μ обратимо ослабляется и при 81° заметна только как слабый выступ у интенсивной полосы поглощения при 13,9 μ. При растяжении пленки толщиной 54 μ на 50% полоса поглощения 13,7 μ также ослабляется, а при растяжении на 550% едва заметна как слабый выступ у полосы 13,9 μ. Автор заключает, что нагревание приводит к такому же состоянию, как и растяжение на холоду. Е. П.

18519. Сольвосистемы оксихлорида фосфора. VI. Исследование системы оксихлорид фосфора — пятихлористая сурьма методом спектров комбинационного рассеяния. М а ш к а, Г у т м а н, Ш п о н е р (Ramanspektrographische Untersuchungen des Systems Phosphoroxychlorid — Antimonpentachlorid. Das Solvosystem Phosphoroxychlorid. VI. M a s c h k a A., G u t m a n n V., Š p o n e r R.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 1, 52—56 (нем.)

Для того, чтобы выяснить, происходит ли диссоциация $SbCl_5\cdot POCl_3$ (I) в р-ре $POCl_3$ (II) по ур-нию $SbCl_5\cdot POCl_3 \rightleftarrows POCl_2^+ + SbCl_6^-$ и установить, содержатся ли ионы $POCl_2^+$ (III) и $SbCl_6^-$ (IV) также и в твердом соединении I, получены спектры комб. расс. I в II и твердого I. В спектре I в II отсутствуют линии $SbCl_5$, зато обнаруживается линия иона IV 172 $см^{-1}$. В спектре твердого I нет линий II и наблюдаются 3 линии IV 171, 278 и 338 $см^{-1}$, так что твердое соединение представляет собой $[POCl_2]^+\cdot[SbCl_6]^-$. Из остальных линий в обоих спектрах линии 128 и 182 $см^{-1}$ приписываются иону IV, а линии 214, 300, 363, 443 и 486 $см^{-1}$ — иону III. Такое отнесение подтверждается сходством спектра III и $SOCl_2$, так что для $POCl_2^+$ можно принять строение в виде пирамиды. Отсутствие частоты валентного колебания группы P — O при $\sim 1300\ см^{-1}$ авторы объясняют наличием сильного фона. Однако отсутствие линии колебания ω_1 ($\sim 500\ см^{-1}$) не позволяет все же считать структуру иона III окончательно установленной. Сообщение III, РЖХим, 1956, 6623. А. К.

18520. Микроволновой спектр CS. М о к л е р, Б е р д (Microwave spectrum of carbon monsulfide. M o c k l e r R i c h a r d C., B i r d G e o r g e R.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 6, 1837—1839 (англ.)

С помощью штарковского спектрометра исследовался чисто вращательный переход $J=0\rightarrow1$ в $C^{12}S^{32}$ (I), $C^{12}S^{33}$ (II), $C^{12}S^{34}$ (III), $C^{13}S^{32}$ (IV) в основном колебательном состоянии $v=0$ в I и первом возбужденном колебательном состоянии $v=1$ в 6-*мм* области длин волн. Для образования CS использовался 60-периодный электрич. разряд при 1100 *в* и 31 *ма* в CS_2 при давлении 0,7 *мм*. Время жизни нестабильных молекул CS порядка 2—3 сек. Получено для I, II, III, IV соответственно $B_e=24584{,}352\pm0{,}015$; $24381{,}011\pm0{,}027$; $24190{,}198\pm0{,}014$; $23205{,}215\pm0{,}020$ *Мгц*; $\alpha_e(I)=177544\pm0{,}026$ *Мгц*. Отсюда $r_e=1{,}5349\pm0{.}0002$A; отношения масс изотопов $S^{32}:S^{34}=0{,}941246\pm22$; $S^{32}:S^{33}=0{,}9696909\pm32$; $C^{12}:C^{13}=0{,}9228447\pm20$, последнее отличается от полученного другими методами. Линия $J=0\rightarrow1$ в II представляет собой триплет с расстоянием между компонентами ~ 3 *Мгц* вследствие спина S^{33}, равного 3/2. Получено $eqQ=+12{,}835\pm0{,}026$ *Мгц*, постоянная ядерного магнитного взаимодействия $\mathbf{I}\cdot\mathbf{J}$ $C=0{,}019\pm0{,}015$ *Мгц*. Дипольный момент I при $v=0$, определенный по исследованию эффекта Штарка, равен $1{,}97\pm0{,}02D$. Полученные молекулярные постоянные согласуются со следующей структурой CS: 60% C = S, 40% $C^-\equiv S^+$, каждая структура с 50% *s*-гибридизацией p_σ-связей. Т. Б.

18521. Теория тонкой структуры основного состояния молекулярного кислорода. Т и н к е м, С т р а н д б е р г (Theory of the fine structure of the molecular oxygen ground state. T i n k h a m M., S t a n d b e r g M. W. P.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 4, 937—951 (англ.)

На основе приближения Борна — Оппенгеймера рассмотрена тонкая структура основного состояния $^3\Sigma$ молекулы $(O^{16})_2$. Полная волновая функция имеет вид $\psi = \psi_{эл} \cdot \psi_{кол} \cdot \psi_{вр} \cdot \psi_{яд.\,спин}$, где $\psi_{эл}\ (r_j s_j \mid R)$ — собственная функция оператора $\mathscr{H}_{эл}$ при фиксированных покоящихся на расстоянии R ядрах, $\psi_{кол}$ и $\psi_{вр}$ соответственно функции гармонич. осциллятора и симметричного волчка, $\psi_{яд.\,спин} = 1$, так как $I\ (O^{16}) = 0$. Тонкая структура определяется путем решения ур-ния $(\mathscr{H}_{кол} + \mathscr{H}_{вр} + \mathscr{H}_{спин} - E)\ \psi_{кол}\psi_{вр}\psi_{спин} = 0$, где $\mathscr{H}_{спин} = \mathscr{H}_{спин\text{-}орбит} + \mathscr{H}_{спин\text{-}спин} = (^2/_3)(\lambda_e + \lambda_1\xi + \lambda_2\xi^2) \times (3S_z^2 - \mathbf{S}^2) + \mu\mathbf{RS}\ (\xi = (R - R_e)/R_e,\ \mathbf{R} = \mathbf{N} + \mathbf{L} = \mathbf{J} - \mathbf{S})$. Основная часть члена λ' (с $\lambda = \lambda' + \lambda''$) обусловлена диагональной по электронным квантовым числам частью спин-спинового взаимодействия электронов в основном состоянии. При этом электронная волновая функция представляется как наложение конфигураций $\psi_{эл} = \Sigma_\mu C_\mu \Phi_\mu$ (РЖХим, 1955, 1686) и соответственно $E_{спин\text{-}спин} = \Sigma_{\mu'} C_\mu C_{\mu'} (\mathscr{H}_{спин\text{-}спин})_{\mu\mu'}$. Диагональная часть μ' постоянной связи спин-вращение $\mu = \mu' + \mu''$ составляет всего $\sim 4\%$ полной величины, оцененной по эксперим. данным. Основной вклад дает поправка второго порядка μ''. В случае Гунда a используется $vJMS\Sigma$ представление. Эффективный гамильтониан, полученный путем преобразования Ван-Флека, приводится к диагональному виду с точностью до членов $\varepsilon^2 = (B_e/\hbar\omega_e)^2$. Вековое ур-ние распадается на ур-ния для симметричных и антисимметричных состояний, причем, так как $I\ (O^{16}) = 0$, должны существовать только с четными K. Сравнение с эксперим. данными (Burkhalter и др., Phys. Rev., 1950, **79**, 651; Babcock H., Herzberg L., Astrophys J., 1948, **108**, 167) дает: $\mu = 252{,}67 \pm 0{,}05$ *Мгц*, $\lambda_e = 59386 \pm 20$ *Мгц*, $\lambda_1 = 16896 \pm 150$ *Мгц*, $\lambda_2 = (5 \pm 2) \cdot 10^4$ *Мгц*. Рассчитанные при таких постоянных частоты переходов между уровнями тонкой структуры хорошо согласуются с измеренными (РЖХим, 1955, 5179). В $(O^{16})_2$ возможны лишь магнитные дипольные переходы, причем коэфф. поглощения $\alpha_{ij} \sim \Sigma_M |(\mu_{ij})_M|^2 \sim \Sigma_M |(S_z)_{ij}|^2_M$. Матричные элементы S_z определяются для случаев Гунда a и b. Обнаружено слабое отклонение от случая b, причем с ростом J достигается точный случай b. Показана возможность «запрещенных» переходов $\Delta K = 2$. Так, возможны переходы с $K = 1 \to 3$ при 368522; 424787 и 487274 *Мгц* с коэфф. поглощения $0{,}44 \cdot 10^{-6}$, $38 \cdot 10^{-6}$ и $17 \cdot 10^{-6}$ *см*$^{-1}$ соответственно. Т. Б.

18522. Взаимодействие молекулярного кислорода с магнитным полем. Тинкем, Страндберг (Interaction of molecular oxygen with magnetic field. Tinkham M., Strandberg M. W. P.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 4, 951—966 (англ.)

При наличии магнитного поля H полученный ранее (см. предыдущий реф.) гамильтониан должен быть дополнен членом, описывающим взаимодействие спинового магнитного момента электронов с H: $\mathscr{H}_{ms} = -g_s^e \beta \mathbf{SH} = -g_s^e \beta H S_z$. Отличны от нуля матричные элементы гамильтониана $\Delta K = 0, \pm 2$; $\Delta J = 0, \pm 1$. Состояния с различными J и K смешиваются, причем практически можно рассматривать лишь смешение состояний с тремя различными J, соответствующими заданному K. Получены решения векового ур-ния для различных M при $K \leqslant 13$ и $H = 4{,}8$ и 12 *кгс*. Сравнение вычисленных результатов с эксперим. обнаруживает систематич. ошибку порядка 0,1%. Для устранения ее необходимо учесть взаимодействие с H электронного орбитального момента, обусловленного введением π-состояния в Σ-состояние и пропорциональное μ'' (см. ссылку), а также взаимодействие с H вращательного магнитного момента молекулы. Соответствующие g-факторы g_l^e и $g_r = g_r^e + g_r^n$. Указанные поправки составляют 0,1% и $\sim 0{,}01\%$ соответственно. Измерено 200 линий при частотах 3 и 10 *кМгц* в магнитных полях $H = 1$—10 *кгс* с точностью 0,5 *Мгц*. Значение K определялось по температурной зависимости интенсивности линий (измерения при комнатной т-ре и 78°К). Из эксперим. данных получено $g_r = -(1{,}35 \pm 0{,}30) \cdot 10^{-4} = -(0{,}25 \pm 0{,}05)\ (m/M)$. Такое большое отрицательное значение не наблюдалось у ранее исследованных молекул. Учитывая отсюда электронный вклад во вращательную постоянную B получаем $R_e = 1{,}20741 \pm 0{,}00002$ А. Вклад спин-орбитального взаимодействия второго порядка λ'' в постоянную λ может быть определен по величине $g_r^e = (-0{,}75 \pm 0{,}05)\ (m/M)$. Оказалось $\lambda_e'' = 465 \pm 50$ *Мгц*, т. е. менее 1% от λ. Из $g_l^e = (-2{,}94 \pm 0{,}05) \cdot 10^{-3}$ получено $\mu'' = (-254 \pm 4)$ *Мгц*. Для электронного спинового g-фактора получено теоретически установленное значение $g_s^e = -2{,}0023$ с точностью $6 \cdot 10^{-3}$ %. Получено удовлетворительное соответствие измеренных и рассчитанных интенсивностей линий. Все наблюдаемые переходы соответствуют $\Delta M = \pm 1$, так как переходы $\Delta M = 0$ примерно в 100 раз слабее. Смешение состояний с различными J разрешает переходы с $\Delta J = \pm 2$, которым соответствует половина всех измеренных линий поглощения. Т. Б.

18523. Эффект Зеемана во вращательном спектре NO. Мидзусима, Кокс, Горди (Zeeman effect in the rotational spectrum of NO. Mizushima Masataka, Cox J. T., Gordy Walter), Phys. Rev., 1955, **98**, № 4, 1034—1038 (англ.)

Исследовалось зеемановское расщепление компонент чисто вращательного перехода $J = {}^1/_2 \to {}^3/_2$ $N^{14}O^{16}$ в низшем «немагнитном» электронном состоянии $^2\Pi_{1/2}$. Измерения проводились при т-ре 90°К в магнитном поле H порядка 100 *гс*. Указанный переход лежит в области 2 *мм* и обладает сверхтонкой структурой благодаря взаимодействию $\mathbf{I} \cdot \mathbf{J}$, а также благодаря Λ-удвоению вращательных уровней (РЖХим, 1955, 33851, 33853). При теоретич. расчете g-фактора оказывается необходимым, несмотря на слабое поле, учесть недиагональные ($\Delta F = -1$) матричные элементы гамильтониана $\mathscr{H} = H\,(-\beta L - 2{,}002\beta S + g_n\beta_n N)$. Волновые функции нижнего (c) и верхнего (d) уровней Λ-дублета (соответственно верхний и нижний знак) $\psi_{c,d} = (1/\sqrt{2})\,\{(J + M_J| \pm (J - M_J|\}$, где $(J + M_J|$ и $(J - M_J|$ — волновые функции, отличающиеся знаком компоненты J вдоль оси молекулы. Благодаря смешению $\Pi_{1/2}$ и $\Pi_{3/2}$ состояний $(J \pm M_J| = \mu(\Pi_{1/2} J_\pm M_J| + \nu(\Pi_{3/2} J_\pm M_J|$, где для $J = {}^1/_2$, $\mu = 1$, $\nu = 0$ и для $J = {}^3/_2$, $\mu = 0{,}9998$, $\nu = -0{,}0247$ (РЖХим, 1955, 33851). Спин-орбитальное взаимодействие $D\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ смешивает состояния $^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Sigma$, так что волновая функция $(\Pi_{1/2} J_\pm| = (\Pi_{1/2} J_\pm| - [D/\sqrt{2}\,E(^2\Sigma)](^2\Sigma J_\pm|$, где $E(^2\Sigma)$ — разность энергий основного состояния и состояния $^2\Sigma$. Вычисление матричных элементов дает $g_{c,d} = (A \pm B)/J$, где $A = \{\nu[2J + 3)(2J - 1)]^{1/2} + 0{,}001 - 3\nu^2\}/(J + 1)$, $B = -[D/E(^2\Sigma)]\,(2J + 1)/(4J + 4)$, откуда при $J = {}^1/_2$ $g_{c,d} = 0{,}0007 \mp \alpha$, при $J = {}^3/_2$ $g_{c,d} = \bar{g} \pm {}^2/_5\alpha$. Теоретич. значения $\bar{g} = -0{,}0229$, $\alpha = +0{,}0020$, при этом использовано $\nu = -0{,}0247$, $D = 124$ *см*$^{-1}$, $E(^2\Sigma) = 44000$ *см*$^{-1}$. Результаты эксперимента дают хорошее согласие с теорией при $\bar{g} = -0{,}0230$, $\alpha = +0{,}0025$. Т. Б.

18524. Влияние высокого *цис*-барьера на микроволновой спектр перекиси водорода. Масси, Харт (Effect of a high *cis*-barrier on the microwave spectrum of hydrogen peroxide. Massey J. T., Hart Robert W.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 942—946 (англ.)

Полученный ранее (РЖХим, 1955, 33855) микроволновой спектр H_2O_2 был интерпретирован в предположении о синусоидальном барьере внутреннего вращения $V(\chi)$ высотой 113 *см*$^{-1}$ (χ — угол внутреннего вращения). Авторами произведен расчет уровней энергии получаемого спектра и эффекта Штарка при различной высоте барьера внутреннего вращения для *цис*($\chi = \pm\pi$)- и *транс*($\chi = 0$)-положений групп OH: V_1 и V_2 — соответственно $V_1 > V_2$. Обнаружено, что при больших V_1 энергия внутреннего вращения не зависит от K, а зависит лишь от симметрии волновой функции внутреннего вращения. Все эксперим. результаты могут быть интерпретированы и при указанной форме $V(\chi)$ благодаря неоднозначной идентификации линий. Однако, если при достаточно большом разрешении удастся точно установить значения J для обнаруженных переходов, то тем самым будет выяснено, существует ли в H_2O_2 низкий *цис-транс*-потенциальный барьер или имеется высокий *цис*- и низкий *транс*-барьер. Наблюдаемое расщепление симметричных и антисимметричных уровней внутреннего вращения Δ может быть получено различными наборами V_1 и V_2, микроволновые данные не могут дать однозначного решения. Для обнаруженного $\Delta = 10{,}9$ *см*$^{-1}$ при $V(\chi) = (2/\pi)^2\, V_1(\chi - \pi/2)^2$ $\pi/2 \leqslant \chi \leqslant \pi$; $V(\chi) = V_2\,[(1 + \cos 2\chi)/2]$ $-\pi/2 \leqslant \chi \leqslant \pi/2$; $V(\chi) = (2/\pi)^2 \times V_1(\chi + \pi/2)^2$ $-\pi \leqslant \chi \leqslant -\pi/2$ можно получить, напр., $V_1 = 2800$, $V_2 = 214{,}5$ *см*$^{-1}$. Т. Б.

18525. Происхождение ширины линии чисто квадрупольного резонанса. Кои, Цудзимура, Фьюк (Origin of the line width on pure quadrupole resonance. Kôi Z., Tsujimura A., Fuke T.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1346 (англ.)

Измерены полуширины линий Δ (расстояние между экстремумами производной от кривой поглощения) чисто квадрупольного резонанса Br^{79} и Br^{81} в тщательно очищенном $NaBrO_3$. Возможными механизмами релаксации являются: 1) электрич. квадрупольная релаксация, 2) магнитное дипольное взаимодействие и 3) флуктуации поля, возникающие из-за натяжений в кристалле. Если р-ция определяется первым механизмом, то отношение ширин линий Br^{79} и Br^{81} (Δ^{79}/Δ^{81}) будет равно квадрату отношения их констант квадрупольного взаимодействия (eqQ), т. е 1,44. Если преобладает второй механизм, то Δ^{79}/Δ^{81} будет равно отношению из магнитных моментов, т. е. 0,928; если преобладает третий механизм, то Δ^{79}/Δ^{81} будет равно отношению eqQ, т. е. 1,2. Первый механизм будет давать лоренцову форму линий, второй — гауссову, третий — в зависимости от характера напряжений. Опыт дал $\Delta^{79} = 3{,}5$ *кгц* и $\Delta^{81} = 3{,}1$ *кгц*; $\Delta^{79}/\Delta^{81} = 1{,}13$. Форма линий — промежуточная между лоренцовой и гауссовой. Поэтому в уширении могут участвовать все три механизма. Если допустить, что третий механизм не дает вклада в ширину, то можно найти вклады двух первых (Δ_1 и Δ_2). Найдено (в *кгц*) $\Delta_1^{79} = 1{,}7$; $\Delta_2^{79} = 1{,}8$; $\Delta_1^{81} = 1{,}1$; $\Delta_2^{81} = 2{,}0$. Несмотря на определенный произвол в этих величинах, дипольная ширина примерно совпадает с вычисленной. Л. Ш.

18526. Квадрупольные резонансы Sb^{121} и Sb^{123}. Барнс, Брей (Nuclear quadrupole resonances of Sb^{121} and Sb^{123}. Barnes R. G., Bray P. J.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 6, 1177—1178 (англ.)

Наблюдались чисто квадрупольные резонансы изотопов Sb^{121} и Sb^{123} в Sb_2O_3 (I), $Sb(C_6H_5)_3$ (II), $Sb(C_3H_7O)_3$ (III), $SbCl_3$ (IV) при 77°K и других т-рах, вплоть до комнатной, и квадрупольный резонанс изотопа J^{127} в SbJ_3 (V) и BiJ_3 (VI). Вычислены значения eqQ/h и параметры асимметрии ε. Для I $\varepsilon \approx 0$ при всех т-рах, а в III для Sb^{121} $\varepsilon = 0{,}138$, что указывает на отличие в строении или напряжении связей в III. Резонансы $Sb^{121,123}$ в II — дублетные, что указывает на наличие двух неэквивалентных положений атома Sb. Для разных линий дублета ε не одинаковы. Наличие только одной линии согласуется с $\varepsilon = 1$, что соответствует углу SbJSb 70,5° (РЖХим, 1955, 39536), что представляется мало вероятным. Высокочастотн. линия J^{127} в I обнаружена не была, что противоречит опубликованным ранее данным (РЖХим, 1955, 15779). Не было также обнаружено резонансов Sb и Bi как в I, так и в II, что объясняется равенством нулю градиента электрич. поля в точках расположения ядер Sb и Bi вследствие точно октаэдрич. расположения атомов иода. Ю. К.

18527. Насыщение ядерных электрических квадрупольных уровней энергии ультразвуковым возбуждением. Проктор, Танттила (Saturation of nuclear electric quadrupole energy levels by ultrasonic excitation. Proctor W. G., Tanttila W. H.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 6, 1854 (англ.)

Авторы наблюдали уменьшение разности заселенностей (РЗ) вырожденных квадрупольных уровней энергии $m = \pm{}^1/_2$ и $m = \pm{}^3/_2$ ядра Cl^{35} в $NaClO_3$, после того как образец был подвергнут действию ультразвука с частотой, равной частоте перехода между этими уровнями. Опыты проводились при т-ре жидкого азота, для которой частота перехода равна 30,63 *Мгц*, а время тепловой релаксации 0,94 сек. РЗ измерялась по величине сигнала ядерной индукции, наблюдавшегося после короткого (50 μ сек.) радиочастотного импульса на частоте перехода. Существование ядерной индукции, обусловленной чисто квадрупольным взаимодействием, было показано ранее (РЖХим, 1955, 45311). Ультразвуковой импульс длился 0,3 сек. Спустя 0,03 сек. измерялась РЗ. Уменьшение РЗ достигало 20% по сравнению с равновесным. Для того, чтобы отделить переходы, вызываемые ультразвуком, от магнитных дипольных переходов, которые могут происходить из-за проникновения в образец электромагнитного поля, катушки для наблюдения ядерной индукции во время ультразвукового импульса замыкались накоротко. Подобные опыты должны позволить определить вклад комб. расс. фононов во время релаксации (РЖХим, 1955, 33969). Л. Ш.

18528. О магнитном резонансе ядер галогенов в некоторых галогенидах металлов. I. Канда (On the halogen nuclear magnetic resonance of some metal halides. I. Kanda Teinosuke), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 2, 85—88 (англ.)

С помощью описанной ранее аппаратуры (РЖХим, 1955, 51557) изучен хим. сдвиг σ магнитного резонанса ядер Cl^{35}, Br^{79}, Br^{81} и J^{127} в AgCl, NaCl, CsCl, TlCl, NaBr, KBr, LiBr, AgBr, TeBr, KJ и NaJ. Образцами сравнения при нахождении σ служили водн. р-ры NaCl, NaBr и NaJ. σ Определялся как $(H - H_0)/H_0$, где H — резонансное поле в исследуемом в-ве, а H_0 — в образце сравнения. NaBr и AgBr исследовались в виде монокристаллов, остальные соли — в виде порошков. Все большие значения σ лежат в отрицательной (парамагнитной) области. Значение σ возрастает с убыванием разности электроотрицательностей металла и галогена. В солях с одним и тем же металлом σ растет с ростом атомного номера галогена. Большие отрицательные сдвиги можно объяснить парамагнетизмом второго порядка, который возникает у атома

галогена за счет ковалентной связи его с соседними атомами металла. Если степень ковалентности связи λ^2 мала, то σ можно подсчитать по ф-ле $\sigma = -\lambda^2 (2e^2\hbar^2/3m^2c^2)(1/\Delta E)\langle 1/r^3\rangle_p$, где ΔE — средняя энергия возбужденного состояния, а $\langle 1/r^3\rangle_p$ — среднее значение обратного куба радиуса p-электрона. Взяв $\langle 1/r^3\rangle_p$ из предыдущей работы (РЖХим, 1956, 9003) и полагая $\Delta E = 8$ *эв* для хлоридов, 7 *эв* дл бромидов и 6 *эв* для иодидов, автор получает λ^2 (в %): для TlCl 30, для LiBr 5, для AgBr 10, для TlBr 35, для KJ 5. Методом насыщения измерено время релаксации T_1 магнитного резонанса ядер Br^{79} и Br^{81} в LiBr, AgBr и TlBr. Получены следующие значения T_1 (первая цифра — T_1 в *мсек* для Br^{79}, вторая — для Br^{81}): LiBr 28, 34; AgBr 16, 22; TlBr 6,0, 9,2 Имеется корреляция между T_1 и σ ($1/T_1$ пропорционально σ), указывающая на возможность их общего происхождения. Отношение времени релаксации для Br^{81} и Br^{79} (1,21; 1,38 и 1,53 для LiBr, AgBr и TlBr соответственно) близко к квадрату отношения квадрупольных моментов Br^{79} и Br^{81}. Это значит, что здесь имеет место чисто квадрупольная релаксация. T_1 убывает с возрастанием расстояния между ближайшими соседями в кристалле. В идеальной куб. решетке даже при наличии ковалентной связи градиент поля исчезает. Но изменение межионных расстояний, происходящее из-за несовершенства решетки или из-за тепловых колебаний, будет изменять степень ковалентности связей, что приведет к появлению градиента, который вызовет квадрупольную релаксацию. Л. Ш.

18529. Связь между парамагнитным поглощением в порошке и в монокристалле $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Витторелли-Пальма, Пальма, Палумба, Сантанджело (Correlazione tra assorbimento paramagnetico di polveri e monokristalli di $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Vittorelli Palma Maria Beatrice, Palma Massimo Ugo, Palumbo Donato, Santangelo Mariano), Ricerca scient., 1955, **25**, № 8, 2364—2367 (итал.; резюме англ., нем., франц.)

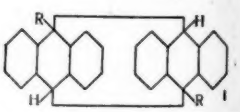
Авторы нашли ранее (РЖХим, 1954, 33796), что g-фактор парамагнитного поглощения в порошке $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (I) увеличивается от 2,20 до 2,22 при понижении т-ры от 300 до 77°К. Это изменение нельзя приписать искажению формы кривой из-за спин-решеточной релаксации (СРР), так как время СРР в I при этих т-рах порядка 10^{-8} сек., и СРР не будет влиять на положение максимума поглощения. Другой причиной смещения пика может быть сжатие кристалла при охлаждении. Если считать, что происходящее из-за этого увеличение взаимодействий в кристалле ведет к увеличению расстояния между орбитальными уровнями иона Cu^{2+}, то при этом g-фактор должен приближаться к чисто спиновому значению 2,00, на опыте же получается обратное. Авторы провели измерения на монокристалле I. g-Фактор анизотропен. Главные значения его при 300°К равны $g_\perp = 2{,}267$, $g_2 = 2{,}236$, $g_3 = 2{,}086$, так что симметрия внутренних полей близка к осевой, с $g_\parallel \approx 2{,}25$ и $g_\perp$ 2,086. В кристалле с осевой симметрией $g_\parallel = 2(1-4\lambda/\Delta_1)$, где λ — константа спин-орбитальной связи, а Δ_1 расстояние до одного из орбитальных уровней парамагнитного иона. Согласно ранее опубликованной работе (Polder, Physica, 1942, 9, 709) величина Δ_1 в I определяется в основном куб. полем. Если учесть, что в этом случае изменение Δ_1 связано с изменением расстояния a от иона Cu^{2+} до молекулы воды соотношением $\delta\Delta_1/\Delta_1 = 6\delta a/a$, то может быть объяснено увеличение g-фактора при понижении т-ры (λ для меди < 0). Авторы измерили полуширины линий поглощения в монокристалле I в трех взаимно перпендикулярных плоскостях (ΔH_x, ΔH_y, ΔH_z). Для каждой из плоскостей измерялись полуширины для двух положений — с максим. и с миним. g-фактором. При 300°К найдено (в скобках указаны ширины, соответствующие миним. g-фактору, ширины приведены в *гс*): $\Delta H_x = 54(15)$, $\Delta H_y = 56(15)$, $\Delta H_z = 30(44)$. При понижении т-ры до 77°К полуширины уменьшаются на $\delta\Delta H_x = 19(3)$, $\delta\Delta H_y = 20(4)$, $\delta\Delta H_z = 8(16)$. Л. Ш.

18530. Комплексные соединения Fe(3+) с 3 неспаренными электронами. Байер, Хаузер (Eisen (III)-Komplexe mit 3 ungepaarten Elektronen. Bayer E., Hauser K. H.), Experientia, 1955, **11**, № 7, 254—255 (нем.; резюме англ.)

Показано, что магнитные моменты комплексных соединений Fe(3+) с нейтр. аминокислотами, так же как и ферритина (I), близки к моменту для трех неспаренных электронов, что указывает на наличие dsp^2-связей, т. е. на плоскую конфигурацию этих комплексов. Предположено (РЖХимБх, 1955, 13320), что они имеют строение $[(OH)_2Fe(\leftarrow NH_2CHRCOOH)_2]^+$, где R= $-CH_2-CH(CH_3)_2$ (II); $-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ (III); $-CH(CH_3)_2$(IV); $-CH_2-CH_2-S-CH_3$ (V), $-CH_2-C_6H_5$ (VI); $-(CH_2)_4-NH_2$ (VII); VI имеет в своем составе дополнительно 1 молекулу HCl, а VII 7 молекул H_2O и 2 молекулы HCl. Эффективные магнитные моменты (в μ_B) равны: **I** 3,84; **II** 4,08; **III** 4,14; **IV** 4,14; **V** 4,20; **VI** 5,18; **VII** 5,87. Таким образом, в соединениях I—V Fe, очевидно, имеются 3 неспаренных электрона, а в VII 5; VI занимает промежуточное положение. Температурный ход восприимчивости VI и VII подчиняется закону Кюри; II—V — закону Кюри — Вейсса с $\Delta = -40$, а для I отклоняется от прямой. Проведены предварительные исследования соединений с лейцилглицином и глутаминовой кислотой. В них Fe также имеет 3 неспаренных электрона. В. Б.

18531. Магнетохимическое исследование фотополимеров антрацена. Кала, Оаро, Лаланд, Пако (Étude magnétochimique des photopolyméres anthracéniques. Calas Raymond, Hoarau Jean, Lalande Robert, Pacault Adolphe), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 4, 407—408 (франц.)

С целью подтверждения строения фотополимеров некоторых мезопроизводных антрацена измерена молярная магнитная восприимчивость ($-\chi_M \cdot 10^{-6}$) с точностью до 1% следующих мономеров (первая цифра) и фотодимеров (вторая цифра): антрацена 131,5; 237; 9-метилантрацена 146,5; 261; 9-этилантрацена 153,0; 283,6; 9-пропилантрацена 164,0; 308,0; 9-бутилантрацена 176,0; 328,6; 9-цианантрацена 142,1; 251,2; 9-метил-10-метоксиантрацена 158,1, 290,4. Разность между измеренной χ_M и рассчитанной с помощью инкрементов Паскаля



$c\chi_{C\equiv N} = -13{,}5 \cdot 10^{-6}$, для мономеров близка к 45,3, т. е. примерно в три раза больше инкремента бензола и в пределах ошибки опыта соответствует инкременту антрацена. Инкременты для димеров в среднем равны 53,5 вместо ожидаемого значения 60,4, соответствующего ф-ле I с локализованными двойными связями. Эта разность постоянна и может быть объяснена структурным напряжением. Авторы считают, что магнитные данные подтверждают ф-лу I. М. Л.

18532. Термомагнитное исследование чрезвычайно чистой пробы полуторного окисла тулия. Перакис, Серр (Étude thermomaganétique d'un échantillon extrêmement pur de sesquioxyde de thulium. Perakis Nicolas, Serres Alice), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 23, 2215—2217 (франц.)

В интервале т-р 82—978°K произведено термомагнитное исследование тщательно очищенного Tu_2O_3. Кривая зависимости χ от абс. т-ры совпадает в пределах точности измерений с законом Кюри — Вейсса $\chi[T+25]=7{,}08$. Магнитный момент иона Tu^{3+} составляет 7,56 μ_B (теоретич. $g\sqrt{J(J+1)}=7{,}57\ \mu_B$). М. Л.

18533. Молекулярное строение *цис*-1,2-дихлорциклогексана. Кодзима, Сакасита, Такеиси (The molecular structure of *cis*-1,2-dichlorocyclohexane. Kozima Kunio, Sakashita Kiyoshi, Takeishi Yoshiyuki), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 5, 287—290 (англ.)

С целью выяснения строения дихлорциклогексана (I), полученного ранее (Carrol B. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5382), измерены дипольный момент, μ и спектры комб. расс. и ИК-спектры твердого и жидкого I; μ мало зависит от т-ры и р-рителя: в бензоле при 30° $\mu=3{,}10$, в гептане при 30° 3,15; при 45° 3,13, в CCl_4 при 40° 3,12*D*. Число линий комб. расс. и их сравнительные интенсивности не меняются при переходе от жидкого к твердому состоянию, за исключением исчезновения нескольких весьма слабых линий. ИК-спектры жидкого I согласуются со спектрами комб. расс. в отношении числа полос и сравнительных интенсивностей, за исключением очень слабых полос и полос в области >2000 *см*$^{-1}$. Эти данные показывают, что либо молекула I не имеет обращенного изомера, либо разность между энергиями двух изомеров очень велика, так что I не может быть ни одним из следующих изомеров: *транс*-1,2-, *транс*-1,4- и *цис*-1,3. На основании векторного сложения моментов связей и сравнительного рассмотрения полученных колебательных спектров, авторы приходят к выводу, что I является *цис*-1,2-изомером ($\mu_{выч}=2{,}94$ или 3,10*D* при $\mu_{CCl}=1{,}80$ или 1,90*D*). А. З.

18534. Диэлектрические свойства и молекулярное строение гексаметилдисилоксана. Холланд, Смайс (The dielectric properties and molecular structure of hexamethyldisiloxane. Holland Russell S., Smyth Charles P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 268—271 (англ.)

Измерены диэлектрич. проницаемость ε' и потери ε'' гексаметилдисилоксана (I) при длинах волн 1,24; 3,22; 6,17 и 10,2 *см*, в пределах т-р от —60 до +40°. Статич. диэлектрич. проницаемость ε_0 измерена на частоте 525 *кгц*. Электронная поляризация, найденная для λ_∞, $P_{эл\infty}=47{,}6$ *см*^{3}. Это значение не совпадает с величиной молекулярной рефракции $MR_D=48{,}9$ *см*^{3} вследствие дисперсии последней. По ф-ле $P_{эл}+P_A=[(\varepsilon_\infty-1)/(\varepsilon_\infty+2)]\cdot Mv$ вычислено значение $P_{эл}+P_A=55{,}5$ *см*^{3}, ε_∞ найдена с помощью метода круговых диаграмм зависимости ε'' от ε'. Отсюда атомная поляризация $P_A=7{,}9$ *см*^{3}, что согласуется с гибкостью связи Si — O. Молярная поляризация, вычисленная по ф-ле $P=[(\varepsilon_0-1)/(\varepsilon_0+2)]\cdot Mv$, несколько увеличивается с понижением т-ры (на 1,6 *см*^{3} в указанных пределах т-р), что указывает на наличие у I дипольного момента μ. Среднее значение μ, вычисленное из зависимости $P-1/T$ и по ур-нию Дебая из ε' и ε'', составляет 0,46*D* в чистой жидкости и 0,66*D* в парах. У I найдены крайне малые значения времени релаксации $\tau=0{,}6\cdot10^{-12}$ сек. и крит. длины волны 0,12 *см*. Авторы объясняют это значительной симметрией молекулы I относительно оси в плоскости Si — O — Si, перпендикулярной оси диполя молекулы, благодаря чему облегчается вращательная ориентация молекулы относительно этой оси. А. З.

18535. Дипольные моменты некоторых гетероциклических соединений. Нарасимхан (Dipole moments of some heterocyclic compounds. Narasimhan P. T.), J. Indian Inst. Sci., 1955, **37**, № 1, 30—34 (англ.)

Измерены при 35° диэлектрич. проницаемость ε, плотность *d*, и коэфф. преломления $n_{эфф}$ полярных жидкостей дигидропирана (I), тетрагидропирана (II), сильвана (III), фурфурола (IV), фурфурилового спирта (V) и тетрагидрофурфурилового спирта (VI). Получены соответственно следующие значения ε, *d* и $n_{эфф}$: I 5,1364; 0,91324; 1,44741; II 5,7517; 0,86867; 1,43391; III 2,5676; 0,90029; 1,45057; IV 6,7690; 1,14550; 1,55004; V 5,4914; 1,12009; 1,50896; VI 5,3610; 1,04307; 1,47353. Дипольные моменты μ вычислялись по ф-лам Онзагера—Бэтчера (1) (Onsager L., J. Amer. Chem. Soc., 1936, **58**, 1486; Böttcher C. J. F., Physica, 1936, **6**, 59), Сыркина (2) (Докл. АН СССР, 1942, **35**, 45) и Баккингема (3) (РЖХим, 1956, 15477). Сравнение со значениями μ, полученными в бензольном р-ре, показывает, что в случаях I, II и III ф-лы (1) и (2) приводят к значениям, близким к измеренным в р-ре (РЖХим, 1954, 37355). Для IV, V и VI, имеющих группы, способствующие ассоциации, ф-ла (3) дает значения, близкие к опытным, а ф-лы (1) и (2) дают слишком заниженные значения. А. З.

18536. Высота потенциального барьера и термодинамические функции газообразных HNO_3 и DNO_3. Палм, Килпатрик (Barrier height and thermodynamic functions of geseous HNO_3 and DNO_3. Palm Ann, Kilpatrick Martin), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1562—1563 (англ.)

Методом Питцера и Гвина (Pitzer K. S., Gwinn W. D., J. Chem. Phys., 1942, **10**, 428) проведено вычисление термодинамич. функций газообразных HNO_3 (I) и DNO_3 (II) в интервале 298,16—500°K. Использованы частоты нормальных колебаний (*см*$^{-1}$): I 3560, 1710, 1335, 1320, 886, 765, 583, 680 и 465 (крут. кол.); II 2627, 1685, 1313, 1014, 888, 764, 543, 670, 365 (крут. кол.), и структурные параметры: N = O 1,22A, (N — O) 1,41A, O — H 0,96A, ∠O = N = O 130°, ∠O = N — O 115°, ∠HON 90°. Барьер внутреннего вращения v_0 [$v=(^1/_2)\,v_0(1-\cos 2\varphi)$], найденный на основании эксперим. значения энтропии I, составляет 9,77 *ккал/моль*. Вычисление барьера по частотам крутильных колебаний и таблицам собственных значений ур-ния Матье дает для I 8,98 *ккал/моль*, для II 10,5 *ккал/моль*; при вычислениях термодинамич. функций для I и II взято среднее значение 9,74 *ккал/моль*. В таблице приведены $-(F^0-H^0_0)/T$, $(H^0-H^0_0)/T$, S и C^0_p через 25°, а также значения этих функций за вычетом слагаемого внутреннего вращения. При 298,16° K полные функции в указанном порядке имеют следующие значения (*кал/град моль*): для I 54,22, 9,46; 63,68; 12,80; для II 54,57; 9,79; 64,36, 13,39. И. Г.

18537. Изучение поворотной изомерии полиметиленгалогенидов при помощи инфракрасной спектроскопии. Браун, Шеппард (Infra-red spectroscopic studies of rotational isomerism in the polymethylene halides. Brown J. K., Sheppard N.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A231**, № 1187, 555—574 (англ.)

С целью изучения поворотной изомерии в полиметиленгалогенидах типа $X(CH_2)_nX'$ (X, X' — атомы галогенов) исследованы ИК-спектры триметиленхлорида (I),

триметиленхлорбромида (II), триметиленбромида (III), триметилениодида (IV), тетраметиленхлорида (V), тетраметиленбромида (VI), пентаметиленхлорида (VII), пентаметиленбромида (VIII), пентаметилениодида (IX), декаметиленхлорида (X) и декаметиленбромида (XI) в жидком и кристаллич. состояниях в интервале 450—1500 *см*$^{-1}$. Приведены кривые поглощения и таблицы частот. Кристаллизация сопровождается значительным обеднением спектров, что объясняется вымораживанием всех поворотных изомеров, кроме одного. IV может быть получен в двух различных кристаллич. формах, имеющих различные спектры. При быстром охлаждении образуется метастабильная форма, которая при нагревании переходит в более стабильную форму, спектр которой, в отличие от спектра метастабильной формы, сходен со спектрами других триметиленгалогенидов в кристаллич. состоянии, которые также все сходны между собой. Сходство спектра кристаллич. II со спектрами других кристаллич. триметиленгалогенидов указывает, что в кристаллич. фазе молекулы этих в-в имеют неплоское строение, так как в плоской форме молекулы типов $X(CH_2)_3X$ и $X(CH_2)_3Y$ имеют различную симметрию (соответственно C_{3v} и C_s) и поэтому различное число частот, активных в ИК-спектре. Этот вывод подтверждается тем, что частоты колебаний связей C — X в кристаллич. триметиленгалогенидах близки к аналогичным частотам повернутой (на 120°) формы соответствующих *н*-галоидпропилов. Поэтому авторы считают, что молекулы триметиленгалогенидов в кристаллич. состоянии находятся в *GG*-форме (обе группы CH_2X повернуты относительно *транс*-положения на угол 120° в одном и том же направлении, так что атомы X лежат по разные стороны от плоскости углеродной цепи), что подтверждается и рентгенографич. исследованием кристаллич. III. Сопоставление частот колебаний C — X в жидкой фазе I, III и IV и в метастабильной кристаллич. фазе IV с соответствующими частотами *н*-галоидпропилов показывает, что в жидкой фазе наряду с *GG*-изомером присутствует *TG*-изомер (одна группа CH_2X в *транс*-положении, а другая повернута относительно него на 120°). В жидких III и IV, кроме того, присутствует *TT*-изомер (обе группы CH_2X в *транс*-положении), метастабильная кристаллич. форма IV также представляет собой *TT*-изомер. Число частот, наблюдающихся в спектрах кристаллич. V и VI, показывает, что их молекулы имеют в кристаллич. состоянии центр симметрии, чему соответствует плоское расположение углеродной цепи и либо *TT*-, либо *GG*-конфигурация групп CH_2X. Сопоставление со спектрами соответствующих *н*-галоидпропилов показывает, что реализуется второй случай, т. е. молекулы кристаллич. V и VI имеют форму *GTG*. Из сравнения спектров кристаллич. VII, VIII и IX со спектрами соответствующих *н*-галоидпропилов следует, что кристаллич. VII имеет форму *T . . . G*, а VIII и IX форму *T . . . T* (символы *T* и *G* относятся к конфигурациям групп CH_2X; авторы предполагают, что по отношению к двум центральным связям C — C в VII—IX осуществляется *транс*-расположение). Спектры кристаллич. X и XI показывают, что эти молекулы имеют в кристаллич. состоянии центр симметрии и что они находятся в форме *T . . . T*; повидимому, молекулы X и XI кристаллизуются в виде *транс*-цепочек. О. П.

18538. О поглощении CO_2 в инфракрасной области спектра, возникающем при давлении. Фаренфорт, Де Клёйвер, Бабелёвский (Sur l'absorption infrarouge induite de CO_2 sous pression. Fahrenfort J., De Kluiver H., Babeliowsky T. P. J. H.), J. phys. et radium, 1954, 15, № 7-8-9, 617—620 (франц.)

В ИК-спектре поглощения газообразного CO_2 при давлении от 1 до 125 *атм* и 135° в области 700—7300 *см*$^{-1}$ наблюдаются новые полосы поглощения у 1206, 1270, 1289, 1336, 1389, 1412, 1425, 1478, 1515, 2666, 2759, 2798, 3005 и 4659 *см*$^{-1}$. Для четырех наиболее интенсивных новых полос поглощения наблюдается изменение интенсивности приблизительно в 4 раза при изменении плотности от 100 до 49 *амага*: 1289 *см*$^{-1}$ (3,67); 1389 *см*$^{-1}$ (3,73); 2666 *см*$^{-1}$ (3,79); 3005 *см*$^{-1}$ (3,80). Эти изменения хорошо согласуются с ожидаемым из соотношения $d_1^2 / d_2^2 = 100^2 / 49^2 = 4{,}16$. Для некоторых других более слабых полос наблюдалась аналогичная зависимость. Появление новых полос, запрещенных в ИК-спектре, объясняется двойными соударениями молекул газа. При двойных соударениях возникает индуцированный дипольный момент вследствие возникновения обменных сил и взаимодействия электрич. зарядов соседних молекул. Приведены спектры поглощения при плотностях 20, 49 и 100 *амага* и давлении 101 *атм*, а также значения колебательных частот для обертонов и составных тонов. Поляризуемости возмущенной и невозмущенной молекулы также сильно отличаются. Полоса 1952,5 *см*$^{-1}$ отнесена к одновременному переходу $000 \rightarrow 0{,}1_1 0$ в одной молекуле и $000 \rightarrow 02_0 0$ в другой ($667 + 1285$ *см*$^{-1}$). Е. П.

18539. Спектроскопическое исследование прочности водородных связей, образованных амидами. Мидзусима, Цубои, Симаноути, Цуда (Spectroscopic investigation of the strength of hydrogen bonds formed by amides. Mizushima San-ichiro, Tsuboi Masamichi, Shimanouchi Takehiko, Tsuda Yoshizo), Spectrochim. acta, 1955, 7, № 2, 100—107 (англ.)

Исследованы УФ- и ИК-спектры поглощения тройных систем амидов с органич. в-вами, образующими с амидами водородную связь, в различных р-рителях. Методом, описанным ранее (Tsuboi M., Bull. Chem. Soc. Japan, 1952, 25, 160; J. Chem. Soc. Japan, 1951, 72, 146; Baba H., Nagakura S., J. Chem. Soc. Japan, 1950, 71, 613; J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5693), из смещений и интенсивности полос поглощения групп C = O и OH в ИК-спектрах найдены константы равновесия *K* и изменения свободной энергии ΔF для комплексов: фенола (I) с N,N-диметилацетамидом (II) в изооктане, циклогексане и CCl_4 и I с ацетоном (III) в изооктане. Для комплекса I с II найдено $\Delta E = -7{,}7$ *ккал/моль* и $\Delta S = -14{,}8$ *кал/моль град*. Смещение $\lambda_{макс}$ для системы I с II (от 2,77 до 3,04 μ) и *K* больше, чем для I с III. Все это указывает на бóльшую протоноакцепторную способность II по сравнению с III и на то, что образующаяся водородная связь в первом случае более прочная. Положение $\lambda_{макс} = 3{,}04\ \mu$ для системы I с N-метилацетамидом (IV) указывает на одинаковую прочность водородной связи в этой системе и системе I с II. Из сравнения с полученными ранее данными (РЖХим, 1955, 20612) следует, что группа C = O в пептидах обладает бóльшей протоноакцепторной способностью, чем CO в эфирах. Интенсивность полосы группы NH амидов остается при образовании молекулярного соединения постоянной; это подтверждает ранее сделанное предположение, что в образовании водородной связи участвуют группа OH акцептора и группа CO донора. В УФ-спектре системы I с III в петр. эфире полосы 2738 и 2808А, а в спектре системы I с II полосы 2748 и 2816А отнесены к молекулярному соединению. Эти данные также подтверждают бóльшую прочность водородной связи в системе I с II. С целью исследования протонодонорной способности группы NH амидов изучены системы, содержащие III и этиловый эфир (V)

в качестве акцептора-протона и **IV**, диэтиламин (**VI**) и анилин (**VII**) в качестве донора-протона. Для систем **III** с **IV**, **VI** и **VII** наблюдалось меньшее смещение максимума поглощения ($\Delta\nu = 50$ *см*$^{-1}$), чем для систем **I** с **III** и **V** ($\Delta\nu = 210$ *см*$^{-1}$). Это указывает на более слабую протонодонорную способность групп NH амидов по сравнению с группой OH в **I**. Измерения для систем, содержащих ацетанилид (**VIII**) в качестве донора протона, показывает, что протонодонорная способность NH в **VIII** такова же, как у группы OH фенола. Авторами исследовалось влияние р-рителя на межмолекулярные NH . . . . . O = C водородные связи на примере сильно ассоциированных в CCl_4 молекулы **IV** (Mizushima et al., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3490). Обнаружено, что в р-рах **IV** в $CHCl_3$ (**IX**) уже при конц-ии **IV** 0,02*M* димеры полностью диссоциированы, что можно объяснить способностью молекул **IX** образовывать водородную связь с молекулами **IV**. В р-рах **IV** в **V** уже при конц-ии 0,02*M* появляется резко выраженная полоса при 2,96 μ, характеризующая образование водородной связи между молекулами **IV** и **V**.

В. К.

18540. Изучение ассоциации некоторых органических кислот методом инфракрасного поглощения. Гаррис, Хобс (A study of the association of some organic acids by infrared absorption measurements. Harris James T., Jr, Hobbs Marcus E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 5, 1419—1422 (англ.)

Исследовалась ассоциация CH_3COOH (**I**), $CH_2ClCOOH$ (**II**), $CHCl_2COOH$ (**III**), CCl_3COOH (**IV**) и C_6H_5COOH (**V**) в р-рах (10^{-2}—10^{-5} *M*) CCl_4 путем измерения ИК-спектров поглощения в области 2400 и 4900 *см*$^{-1}$. Из измеренных интенсивностей поглощения, соответствующего свободной группе OH, вычислены константы равновесия димер — мономер $K_{ср}$ ($\cdot 10^4$): **I** 2,5$\pm$0,7; **II** 6,2$\pm$0,7; **III** 9,3$\pm$0,5; **IV** 19$\pm$2.

О. У.

18541. Диффракция рентгеновских лучей и инфракрасные спектры молекулярных соединений ацетамида с насыщенными жирными кислотами с длинной цепочкой. О'Коннор, Мод, Меррей, Ско (The X-ray diffraction and infrared spectra of molecular compounds of acetamide and long-chain saturated fatty acids. O'Connor Robert T., Mod Robert R., Murray Mildred D., Skau Evald L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 892—895 (англ.)

Получены ИК-спектры и дебаеграммы 1 : 1 молекулярных соединений ацетамида (**I**) с лауриновой (**II**), миристиновой (**III**), пальмитиновой (**IV**) и стеариновой (**V**) к-тами в хлороформе и нуйоле. ИК-спектры всех молекулярных соединений в области призмы NaCl идентичны и сходны со спектрами входящих в их состав к-т. Наблюдаемые полосы интерпретируются следующим образом: (в μ) 3,12 (ν(N — H)), 3,35 (ν(C — H)), 3,65 (O — H . . . O), 5,85 (ν(C = O), жирных к-т), 5,93 (ν(C = O), амида), 6,28 (δ(NH_2)), 6,67 (δ(N — H)), 6,87 (δ(CH_3CH_2)), 7,05 и 7,18 (δ (CH_3), симм.) 7,28 (δ(CH_3 и CH_2)), 7,75 (ν(C — O)), 8,00 (ν(C — O)), 8,93 (ν(C — O)), 9,54 (δ(CH_3)), 10,60 (непл. деф. кол. O — H в группе COOH). Из рентгенограмм молекулярных соединений найдены межплоскостные расстояния (в А) **I** + **II** 36,97; **I** + **III** 42,37; **I** + **IV** 46,48; **I** + **V** 59,59. Полученные величины равны длине двух молекул к-ты и двух молекул ацетамида, соединенных, вероятно, через водородные мостики — O ··· H — O — и —(H)N — H ... O =. Последовательный рост межплоскостных расстояний позволяет использовать рентгенограммы молекулярных соединений для аналитич. целей.

Ю. Е.

18542 Д. Поглощение в ультрафиолетовой и шумановской областях спектра. Исследование паров воды и тяжелой воды. Жоаннен-Жилль (Absorption dans l'ultraviolet de Schumann. Etude de la vapeur d'eau et d'eau lourde. (Résumé de la thèse), Johannin-Gilles Andrée), Ann. Univ. Paris, 1955, **25**, № 3, 437—438 (франц.)

18543 Д. Исследования диэлектрической поляризации комплексов молекулярного иода с органическими молекулами. Вальц (Untersuchungen der dielektrischen Polarisation von Komplexen des molekularen Jods mit organischen Molekülen. Walz Helmut. Diss., Math.-naturwiss F., Tübingen, 1953). Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 15, 1086 (нем.

См. также: Структура молекул: неорганич. 19004, 19006, 19301, 19366; органич. 19102, 19109 19225; по рентген. данным 18563—18568, 18570, 18578. Энергия связей 18729, 19035. Спектры 18855 18880, 19012, 19013, 19104, 19105, 19107, 19123, 19128, 19142, 19143, 19151, 19153, 19161, 19170, 19192, 19195—19197, 19203, 19212, 19214, 19232, 19240, 19241, 19243, 19245, 19246, 19249, 19252, 19258, 19270, 19273, 19296, 19314, 19335, 19346—19348, 19362—19364, 19378, 19382, 19393, 19394, 19398, 19400, 19401, 19408, 19409, 19830. Дипольные моменты и диэлектрич. св-ва 18925, 19446. Реакционная способность 18794, 19112, 19115, 19117, 19118, 19134. Межмол. взаимодействие и водородная связь 18770, 18859. Приборы для исслед. строения молекул 18665, 18701, 18756

КРИСТАЛЛЫ

18544. Зависимость между структурой и морфологией кристаллов. I. Хартман, Пердок (On the relations between structure and morphology of crystals. I. Hartman P., Perdok W. G.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 1, 49—52 (англ.)

Утверждается, что габитус кристалла зависит от направления цепей сильных связей, проходящих через структуру. Эффективный период такой цепи назван периодич. вектором связи (PBC-вектор). Грани кристалла авторы делят на 3 класса: а) плоские грани, каждая из которых параллельна по крайней мере двум PBC-векторам (грани, определяющие габитус); б) ступенчатые грани, каждая из которых параллельна по крайней мере одному PBC-вектору; в) изогнутые грани, не параллельные ни одному из PBC-векторов (на кристаллах очень редки или не присутствуют совсем). Применение этого метода исследования проиллюстрировано на примере кристаллов алмаза и уротропина.

Л. Ц.

18545. К вопросу о корреляции положений внешних электронов в структурных типах CuAu ($L1_0$), PdCu ($L2_0$) и Cu_3Au ($L1_2$). Шуберт (Über die Ortskorrelation der äußeren Elektronen bei den Strukturtypen CuAu($L1_0$), PdCu($L2_0$) und Cu_3Au ($L1_2$). Schubert Konrad), Z. Metallkunde, 1955, **46**, № 1, 43—51 (нем.)

Рассмотрены различные теории, объясняющие отклонение *c*/*a* в структурном типе CuAu от единицы, и указана их несостоятельность. Рассмотрено с точки зрения теории корреляции положений валентных электронов возникновение структурных типов CuAu, PdCu, Cu_3Au и их подтипов, а также структурного типа $TiAl_3$.

Н. С.

18546. Корреляция положений электронов в некоторых тетрагонально искаженных A1-структурах. Шуберт (Ortskorrelation der Elektronen in einigen tetragonal verzerrten A1-Strukturen. Schubert K.), Z. Naturforschung, 1954, **9a**, № 3, 261—262 (нем.)

Предварительное сообщение (См. предыдущий реф.) Н. С.

18547. Диффракция рентгеновских лучей на слоистой структуре с беспорядочным сдвигом слоев. Кокран, Хауэллс (X-ray diffraction by a layer structure containing random displacements. Cochran W., Howells E. R.), Acta crystallogr., 1954, **7**, № 5, 412—415 (англ.)

Рассчитаны интенсивности рентгеновских отражений для некоторой схемы расположения молекул имидазолметгемоглобина, имеющего слоистую структуру со слоями двух типов (R и L), отличающимися наклоном молекул по отношению к осям координат (РЖХим, 1955, 45348) Авторы полагают, что эти слои чередуются и каждый слой может быть сдвинут вдоль оси a по отношению к предыдущему — либо на отрезок $+\varepsilon_0 a/2$, либо на $-\varepsilon_0 a/2$. Первоначально рассмотрены молекулы только типа R; найдена вероятность $P(n, m)$ положения молекулы в точке с координатами n, m. На векторной диаграмме, построенной для R-молекул, веса максимумов равны $P(n, m)$; Фурье-преобразование функции $P(n, m)$ дает интенсивность рассеяния системой R-молекул. Аналогичным образом рассчитаны интенсивность рассеяния для системы L-молекул и затем учитывается интерференция между R- и L-молекулами. Окончательное выражение для интенсивности равно $I(\xi\zeta) = S_1(\xi\zeta)[F_R^2 + F_L^2] + S_2(\xi\zeta)[2F_R F_L]$, [где $S_1 = 2\sum_{n=0}^{\infty}(\cos\pi\zeta)^{2n}\cos 2\pi n\xi$, и $S_2 = 2\sum_{n=1/2}^{\infty}(\cos\pi\zeta)^{2n+1}\times\cos 2\pi n\xi$, F_R и F_L — структурные факторы молекул R и L. Анализ этого выражения показывает, что симметрия диффракционной картины зоны $h0l$ должна быть mm; интегральная ширина максимумов не должна быть одинаковой; при $\zeta = 0$ должны наблюдаться только четные порядки отражений. Эксперим. данные удовлетворительно согласуются с результатами приведенных расчетов. Н. А.

18548. Диффракционно-оптический метод определения кристаллических структур. II. Бру, Куберо, Эрнандес-Монтис (Metodos opticos en la determinacion de estructuras cristalinas. II. Brú L., Cubero Mercedes, Hernández Montis V.), An. Real. soc. española fis. y quím., 1953, **A49**, № 3—4, 77—86 (исп.; резюме англ.)

Для построения голограмм (диапозитивов промежуточного диффракционного изображения) исследуемых кристаллич. решеток авторы использовали принцип фотографич. наложения линейных растров (ч. I, Cubero M., Hernández V., An. Real. soc. española fis. y quím., 1952, **A48**, 133). Диффракционные картины от голограмм, построенных для CaF_2 (куб. решетка), CaC_2 (тетрагон.), $LiJO_3$ (гексагон.) находятся в хорошем согласии с соответственными Фурье-изображениями. Метод применим для построения голограмм и синтеза оптич. изображения решеток любой симметрии. При визуальном наблюдении возможно использование упрощенной голограммы, отвечающей проекции на плоскость всего лишь четырех элементарных ячеек; этот способ, дающий большой выигрыш во времени, был применен для синтеза оптич. изображения решетки U_6Mn. Предложено два новых применения диффракционно-оптич. синтеза: а) растровая решетка, отверстия или прозрачные места которой отвечают узлам обратной решетки и по своей площади пропорциональны амплитудам F_{hkl} (или интенсивностям F^2_{hkl}) соответствующих диффракционных максимумов, может быть использована для синтезов Фурье и Паттерсона; б) полная проекция обратной решетки, полученная при помощи множащего растра, позволяет определить по различию в интенсивности фотографич. изображения радиальное распределение электронной плотности в различных точках Фурье-проекции, не совпадающих с центрами атомов. С. С.

18549. О симметрии тензоров для кристаллов гексагональной и ромбоэдрической сингоний и для изотропных сред. Вондрачек (Über Tensorsymmetrien in den Klassen des hexagonalen und rhomboedrischen Systems und in isotropen Medien. Wondratschek Hans), Neues Jahrb. Mineralogie, Monatsh., 1953, № 2, 25—34 (нем.)

Дальнейшее исследование симметрии тензоров порядка $\leqslant 6$ (Neues Jahrb. Mineralogie, Monatsh., 1952, 217). Э. Г.

18550. Линейные примы и секунды параллельных векторов в структурной кристаллографии. Бобков Н. А., В сб.: Кристаллография, 1955, вып. 4, Л., 135—154

Описана одна из систем геометрии, основы которой были заложены Е. С. Федоровым. За элемент принимается вектор, причем рассматриваются только линейные совокупности параллельных векторов двух первых ступеней. Приведены определения линейных прим (совокупности, определяемые двумя элементами) и секунд (определяемые тремя элементами) параллельных векторов. Рассматриваются частные случаи построения линейных секунд и те геометрич. элементы, которые ими определяются. Если структуру изображать в системе параллельных векторов, то с ее помощью решаются задачи структурной кристаллографии. При изображении структур в большинстве случаев (за исключением триклинной сингонии) параллельные векторы, определяющие положение точек структуры, располагаются перпендикулярно горизонтальной плоскости проекций. С. Б.

18551. Замечания к статье А. В. Шубникова «Об одной традиционной ошибке и многообразии форм ее проявления». Аншелес О. М., Зап. Всес. минералог. об-ва, 1955, **84**, № 2, 239—242

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1955, 31079. С. Б.

18552. Исправление к статье «Упрощенная техника вычислений, связанных с уточнением структуры посредством двумерных синтезов $F_0 - F_c$». Харник (Errata. Harnik E.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 9, 596 (англ.)

К РЖХим, 1956, 9095. Исправлено приведенное ранее выражение. Следует читать: $D(u, w) = D(x/a, z/c) = \sum_h \sum_l (F_0 - F_c)_{hl} \cos 2\pi(hx/a + lz/c)$. Э. Г.

18553. Метод индицирования рентгенограмм гониометра и качания при помощи координатной сетки. Кожин В. М., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1954, № 9, 313—316

Предлагается упрощенный метод индицирования рентгенограмм гониометра и колебания с помощью спец. сетки в виде круга, проградуированного соответственно радиусу кассеты в координатах рефлексов x, z (ось x на пленке совпадает с нулевой слоевой линией, ось z параллельна оси вращения, начало координат — место попадания первичного пучка). Л. Ц.

18554. Прецизионное определение параметров элементарной ячейки кристаллов триклинной системы асимметрическим методом. Озол Я. К., Иевиньш А. Ф., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 2, 261—265

См. РЖХим, 1956, 6208.

18555. Приспособление для изготовления моделей кристаллов из дерева. Паркер, Штребель (An appliance for making crystal models in wood. Parker Robert L., Strebel O.), Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1954, **34**, № 1, 177—183 (англ.)

Приспособление состоит из трех основных частей: вертикального вращающегося диска, на котором на-

ходится лист наждачной бумаги, наклоняющейся подставки и лимба, который может вращаться перпендикулярно плоскости подставки. Две шкалы дают возможность определять наклон подставки и поворот лимба. Модели изготовляются из заготовок в виде куба или параллелепипеда. Для изготовления грани заготовка или кристалл кладется одной гранью на подставку и соприкасается другой с лимбом. Заготовка прижимается к вращающемуся диску рукой. Наклон подставки определяет угол T, а поворот лимба — угол L в полярных координатах, которые могут быть связаны со значениями ρ и φ, приводимыми в справочниках. В качестве примера описано изготовление на приборе октаэдра. Н. С.

18556. **Точные параметры решетки и коэффициент расширения хрома между +10 и +60°. Страуманис, Вэн** (The precise lattice constant and the expansion coefficient of chromium between +10 and +60°C. Straumanis M. E., Weng C. C.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 7, 367—371 (англ.)

Прецизионное измерение значений параметров кристаллич. решетки необходимо для точного определения коэфф. расширения в области от +10 до +60°. Образцы Cr, полученные электролитически и прокаленные, содержали примеси (в вес. %): 0,0001 H_2, 0,0088 O_2, 0,019 N_2, 0,005 C и 0,01 Sb. Мелкорастертый порошок Cr (325 меш) прокаливался в вакууме при 850° в течение 2,5 часа для удаления растворенных в металле газов. Рентгеновская камера диам. 64 *мм* помещалась в термостат, в котором т-ра поддерживалась с точностью ±0,05°. Промер рентгенограмм, полученных асимметричным методом, проводился на компараторе с точностью 0,001 *мм*. Диам. образца 0,12—0,2 *мм*. Излучение Cu-K_α. При т-ре 30,9° линия (321) получалась под углом θ 87,36°. Вторичное рентгеновское излучение ослаблялось с помощью Al-фольги толщиной 0,035 *мм*. Для получения отражений под большими углами был сконструирован спец. коллиматор. Коэфф. линейного расширения определялся по ф-ле $\alpha = (1/a)\ (\Delta a/\Delta t)$. График зависимости a от t имеет излом при 32,5°. Значение α до 32,5° равно $4{,}4\ 10^{-6}$, выше 32,5° $7{,}47 \cdot 10^{-6}$. Значения a определялись по среднему значению из нескольких измерений; a при 32,5° составляет 2,879287±0,000006 kX. Подробно анализируются всевозможные ошибки: ошибки прямых измерений, ошибки расчетов, систематич. ошибки, ошибки на преломление. Отмечается отсутствие изменения симметрии решетки при нагревании Cr до 60°. Р. О.

18557. **Фундаментальные исследования селена. Сообщение 7-е. Электронографическое исследование пленок селена, полученных в вакууме путем конденсации. Тихая** (セレンの基礎的研究（第 7 報）蒸着膜の電子廻折による考察． 千早正）， 日本金屬學會誌, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1955, **19**, № 1, 47—50 (япон.; резюме англ.)

Пленки Se, конденсированные на органич. пленку, дают 3 диффузных кольца. При нагревании в течение 1 часа при 90° картина меняется, но остается диффузной, а при дальнейшем нагревании проявляются резкие кольца, соответствующие гексагональной структуре. С целью изучения действия Se-выпрямителей рассматривалось образование CdSe при конденсации Cd и Se. Обнаружена новая структура (предположительно тетрагональная) с параметром a 3,49 А, c/a 1,28. Для выяснения влияния подслоя, т-ры и степени откачки на образование пленок производились также опыты с Se, конденсированным на поверхность скола кристалла NaCl. В этом случае при т-ре подслоя <100° также наблюдались диффузные кольца; при более высокой т-ре обнаружены резкие кольца вследствие кристаллизации. Однако на электронограммах пленок, конденсированных при 200°, наряду с резкими кольцами выявляются также диффузные. Н. Ш.

18558. **Изменения в структуре оксидных катодов при высоких температурах. Руксби** (Changes in the structure of oxide cathodes at high temperatures. Rooksby H. P.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, № 8, 272—276 (англ.)

Рентгенографически исследованы размеры частиц и параметры решетки оксидных катодов BaO и SrO. Величина частиц измерялась по числу точечных рефлексов на диффракционных кольцах рентгенограмм, полученных с помощью пучка рентгеновских лучей диам. 50 μ; расстояние образец — пленка 2,5 *см*. Параметры измерялись в обычной рентгеновской камере диам. 11,46 *см*. При получении образцов на катод наносились слои карбонатов Ba и Sr. При разложении последних при 900° (наинизшая из возможных т-р) получаемые частицы BaO имели средний размер 2μ; их размер увеличивается до 5 μ при повышении т-ры > 1100°. Если разложение карбоната ведется при ~1150°, то образуются частицы BaO большего размера (до 50 μ); это объясняется тем, что при быстром нагревании карбоната его плавление происходит до разложения и кристаллы BaO растут из расплава. Величина a у BaO при разложении карбоната при 900° 5,5304±±0,0005 А. При увеличении т-ры a уменьшается (~0,1%), что объяснено возрастанием числа дефектов в структуре и связано с процессом термоионной активации бариевого катода. Величины частиц SrO меньше, чем у BaO: от 0,1 до 2 μ при 900—1200° и только при 1250° они достигают 4 μ. Величина a у SrO, полученного разложением карбоната при 900°, 5,1609±0,0005 А. Найдено так же, как и у BaO, уменьшение a при увеличении т-ры. Отмечается, что в данном случае определять размеры частиц по расширению линий рентгенограмм нельзя, так как последнее зависит также и от других факторов. Р. О.

18559. **Межплоскостные расстояния в чистом кристаллическом кварце и их изменения. Кит** (Lattice spacings in clear crystalline quartz and their variability. Keith H. D.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 5—6, 530—534 (англ.)

Приводится таблица значений межплоскостных расстояний, углов 2θ и относительных интенсивностей для 59 отражений рентгенограмм порошков кварца. Съемке подвергался фрагмент большого прозрачного монокристалла бразильского кварца. Применялось излучение Cu-K_α, вводились поправки на эксцентриситет и поглощение. На основании собственных исследований (Proc. Phys. Soc., 1950, **B63**, 208, 1034; Amer. J. Sci., 1952, 230), а также данных других авторов сделан вывод, что изменение параметров решетки кварца является следствием наличия примесей, внедряющихся в структурные каналы, проходящие параллельно оси c кварца. Параметры решетки, определенные для больших монокристаллов бразильского кварца, являются наименьшими по сравнению с другими кристаллами кварца (природными или синтетич.). Поэтому автор предлагает использовать бразильский кварц для калибровки рентгеновских камер или в качестве стандарта в рентгеновском анализе. Л. Ц.

18560. **Влияние размера кристалликов на результаты количественного рентгенографического определения содержания кварца. Гордон, Гаррис** (Effect of particle-size on the quantitative determination of quartz by X-ray diffraction. Gordon R. L., Harris G. W.), Nature, 1955, **175**, № 4469, 1135 (англ.)

С помощью рентгеновского диффрактометра выполнены колич. измерения интенсивности отражения от плоскости кварца (11$\bar{2}$2) (межплоскостное расстояние

1,82А) на порошковых образцах, представлявших тщательно отобранные фракции с определенным средним размером зерен $\bar{d}$. Интервал изменения $\bar{d}$ был от $\sim$0,3 μ до 200 μ. Обнаружено изменение интенсивности с изменением $\bar{d}$ по кривой, имеющей максимум при $\bar{d} \sim 2$ μ. Уменьшение интенсивности при больших $\bar{d}$ авторы объясняют эффектом экстинкции. Падение интенсивности при $\bar{d} < 2$ μ, согласно мнению авторов, вызвано наличием аморфной фазы в мелкодисперсном кварце. Опыты с определением интенсивности рентгеновских отражений после травления HF показывают, что аморфную фазу нельзя считать образующей резко выраженную оболочку на поверхности зерен. Скорее имеется возрастающая «степень кристалличности» от поверхности вглубь зерна. Для точных определений содержания кварца в минер. пыли необходимо знать дисперсность и учитывать ее влияние на интенсивность отражения. Б. П.

18561. Расширение решетки монокристаллов KCl между 20 и 600°. Главер (Gitterdehnung von KCl-Einkristallen zwischen 20° C und 600° C. Glover Rolfe E.), Z. Phys., 1954, **138**, № 2, 222—236 (нем.)

Описаны «макроскопич.» (1) и «микроскопич.» (2) методы измерения плотности монокристаллов с целью определения их термич. расширения. Установлено, что на результаты измерений методом 1 значительное влияние оказывает наличие раковин, пор и трещин в образце. При использовании метода 2 (рентгенографический) влияние погрешностей, вызванных этими нарушениями, незначительно и поэтому ими можно пренебречь. В статье даны экспериментально найденные зависимости для постоянной решетки, линейного расширения и коэфф. линейного термич. расширения KCl в интервале 20—600°. Данные, полученные при измерении указанных величин на кристаллах, содержащих примеси, совпадают в пределах точности измерений с данными, полученными для тех же величин на чистых кристаллах. Следовательно, изменение постоянной решетки, вызываемое наличием примесей в кристалле, весьма незначительно. Измерения производились на излучении Cu на чистых и содержащих Ca, выращенных из расплава кристаллах KCl, при помощи ионизационной камеры и электрометра. В. С.

18562. Молярный объем и структура твердых и расплавленных галогенидов цезия. Джонсон, Агрон, Бредиг (Molar volume and structure of solid and molten cesium halides. Johnson J. W., Agron P. A., Bredig M. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2734—2737 (англ.)

Рентгенографически исследованы изменения структуры галогенидов Cs (при комнатной т-ре кристаллизуются в простой куб. решетке) при повышении т-ры вплоть до т-ры плавления. Результаты измерения констант решетки при различных т-рах и сравнение их с литературными данными изображены графически. При нагревании CsBr и CsJ происходит заметное увеличение объема вблизи точки плавления. CsCl при 469° претерпевает переход в другую модификацию с гранецентрированной решеткой, сопровождающийся увеличением объема. Экстраполяция на кривой объема CsCl для простой куб. гипотетич. модификации показывает, что увеличение объема от т-ры плавления до перехода в жидкое состояние составляет 28,3%; для CsBr и CsJ эти величины соответственно равны 26,8 и 28,5%. Для CsBr и CsJ увеличение объема от гипотетич. гранецентрированной структуры до жидкого состояния составило бы 9,2 и 10,3% (если по аналогии с CsCl считать увеличение объема от простой куб. модификации к гранецентрированной $\approx$17,6%). Очевидно, процесс плавления CsBr и CsJ существенно отличен от процесса плавления CsCl. В CsCl при плавлении нарушается только дальний порядок, тогда как ближний порядок с координацией 6 сохраняется и в жидкости. Для CsBr и CsJ нельзя объяснить процесс плавления без учета переустройства внутренней координационной сферы. Вероятно, структура жидких CsBr и CsJ подобна структуре жидкости CsCl, т. е. к. ч. CsBr и CsJ в жидком состоянии равно 6. Последнее предположение подтверждается измерением энтропий плавления (увеличение энтропий плавления для CsBr и CsJ, связанное с изменением к. ч. от 8 до 6). Т. Х.

18563. Кристаллическая структура P_4S_3. Лун Юнь-чжу, Вазер, Робертс (The crystal structure of P_4S_3. Leung Yuen Chu, Waser Jürg, Roberts L. R.), Chemistry and Industry, 1955, № 30, 948 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование P_4S_3, кристаллы которого относятся к ромбич. сингонии. Параметры решетки: a 9,61, b 10,59, c 13,65 А, $n = 8$, ф. гр. *Pmnh*. Молекулы лежат в плоскостях симметрии и занимают два 4-кратных положения в пространственной группе. Определение знаков структурных амплитуд проведено методом неравенств. Координаты атомов определены из проекций электронной плотности и уточнены методом наименьших квадратов. Координаты атомов (для двух независимых молекул): $S_{(1)}$ x $^1/_4$, y 0,333, z 0,468; $S_{(2,3)}$ $^1/_4$, $\pm$0,167, 0,559, 0,379; $P_{(1)}$ $^1/_4$ 0,291, 0,322; $P_{(2),(3)}$ $^1/_4\pm$0,105, 0,448, 0,253; $P_{(4)}$ $^1/_4$, 0,533, 0,464, $S_{(1')}$ $^3/_4$, — 0,070, 0,356; $S_{(2'),3')}$ $^3/_4\pm$0,165, 0,149, 0,470; $P_{(1')}$ $^3/_4$, 0,076, 0,260; $P_{(2'),3')}$ $^3/_4\pm$0,114, 0,228, 0,342; $P_{(4')}$ $^3/_4$, 0,019, 0,490. Молекулярная структура P_4S_3 идентична структуре, определенной электронографически в газовой фазе (Hassel O., Pettersen A., Tiddskr. Kemi. Bergv. Met., 1941, 1, 57). Найденные средние межатомные расстояния: P — S 2,08, P — P 2,17 А. Л. Ш.

18564. Кристаллическая структура сульфидов хрома. Еллинек (The crystal structures of chromium sulphides. Jellinek F.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensch., 1955, **B58**, № 3, 213—217 (англ.)

Повторное рентгенографич. исследование (излучение Mo-K_α, ионизационный диффрактометр, $3° < \theta < 30°$) двух сульфидов хрома, исследованных ранее (Haraldsen H., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1937, **234**, 372; Watanabe H., Tsuya N., Sci. Repts. Res. Insts. Tohôku Univ., 1950, **A2**, 503). Cr_2S_3: a 6,524А, α 54°08′, $n = 2$, ф. гр. $R\bar{3}$; положения атомов: 1 Cr_2 в 1 (a) 000, 1 Cr_1 в 1 (b) $^1/_2{}^1/_2{}^1/_2$, 2 Cr_1 в 2 (c) xxx с $x = {}^1/_6$ (атомы Cr_2 и Cr_1 — атомы чередующихся слоев), 6 S в 6 (f) xyz с $x = {}^1/_4$, $y = {}^{11}/_{12}$ и $z = {}^7/_{12}$; для этих значений $\Delta = 6\%$ (без учета рефлексов типа 00l, слишком большая величина которых объяснена текстурой образца). Структура относится к типу NiAs (в слоях Cr_2 занята $^1/_3$ позиций атомов), но идентичное расположение атомов Cr_2 в каждом третьем слое приводит к утроению периода c (в гексагональном аспекте). Межатомные расстояния и координация: Cr — 6S (S—4Cr) 2,42, $Cr_{(2)}$—2$Cr_{(1)}$ (наименьшее между слоями) 2,78, Cr_1—6$Cr_{(1)}$ (внутри слоев) 3,43; S — S (между слоями) 3,41; S — S (внутри слоев) 3,43А. Cr_5S_6 (ферримагнитный сульфид хрома)— сверхструктура по отношению к структуре NiAs, в которой атомы Cr_2 располагаются с удвоением периода c; в каждом из этих слоев занято $^2/_3$ позиций структуры NiAs; a 5,982, c 11,508А (в гексагональных координатах), $n = 2$, ф. гр. $P\,312$; положения атомов: 1 $Cr_{(2)}$ в 1 (a) 000; 1 $Cr_{(2)}$ в 1 (c) $^1/_3, {}^2/_3$, 0; 1 $Cr_{(2)}$ в 1 (d) $^1/_3, {}^2/_3, {}^1/_2$;

1 $C_{(2)}$ в 1 (f) $^2/_3, ^1/_3, ^1/_2$; 2 $Cr_{(1)}$ в 2 (g) 00z с $z = ^1/_4$; 2 $Cr_{(1)}$ в 2 (h) $^1/_3, ^2/_3, z$ с $z = ^1/_4$; 2 $Cr_{(1)}$ в 2 (i) $^2/_3, ^1/_3, z$ с $z = ^1/_4$; 6 S в 6 (l) xyz с $x = ^1/_3$, $y = 0$, $z = ^1/_8$; 6 S в 6 (l) с $x = ^1/_3$, $y = 0$ и $z = ^5/_8$; для этих положений $\Delta = 4$. Межатомные расстояния и координация: Cr — — 6S (S — 5Cr) 2,46; Cr — Cr (наименьшее между слоями) 2,88; Cr — Cr (внутри слоев) 3,45; S — S (внутри слоев) 3,45, (между слоями) 3,50A. Предложена ф-ла фактора, связывающего структурную амплитуду с высотой диффракционного максимума ионизационной рентгенограммы, снятой с плоского образца: $(1 - \cos^2 2\theta)(\sin\theta)^{-1}\exp(-B\sin^2\theta/\lambda^2)$. Р. О.

18565. Кристаллическая структура $RhSe_2$. Геллер, Цетлин (The crystal structure of $RhSe_2$. Geller S., Cetlin B. B.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 5, 272—274 (англ.)

Структура $RhSe_2$ исследована методом порошка (излучение Cu K_α) на образцах с содержанием 63,6; 66,7; 68,6 и 71,4 ат. % Se (область гомогенности фазы $RhSe_2$). Соответствующие значения параметров примитивной куб. решетки: 6,015, 6,002, 5,991 и 5,985 A. Установлено, что $RhSe_2$ имеет структуру типа пирита (ф. гр. $Pa3$) с Rh в 4 (a) 000 и Se в 8 (c) xxx с $x = 0{,}380 \pm 0{,}002$. Расстояние Se — Se равно 2,50A. Сравнение вычисленной и измеренной плотностей и уменьшение параметра решетки с увеличением содержания Se показывает, что фаза с излишком атомов Se может осуществиться либо путем замещения атомов Rh атомами Se, либо путем образования «структуры вычитания» по отношению к Rh. Л. Ц.

18566. Структура $TiOF_2$. Воррес, Донохью (The structure of titanium oxydifluoride. Vorres Karl, Donohue Jerry), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 1, 25—26 (англ.)

Структура $TiOF_2$ была определена из рентгенограммы порошка, снятой на излучении Cu-K_α. a 3,798±0,005A, ρ 2,92, $\rho_{рент}$ 3,09; $n = 1$, ф. гр. $Pm3m$. Выбор между двумя возможными вариантами структуры сделан сравнением вычисленных и измеренных интенсивностей рефлексов ($B = 1{,}43A^2$). Координаты атомов: Ti в 1 (a) 000, O и 2F статистически в 3 (d) 00$^1/_2$, фактор $\Delta = 0{,}142$. Структура состоит из октаэдров TiX_6 (X — атомы O и F), у которых каждая вершина является общей для двух октаэдров; расстояние Ti — X 1,90A. Сравнение рентгенограмм порошков $TiOF_2$ и TiF_4 указывает на их полную идентичность. Авторы предполагают, что ввиду склонности TiF_4 к гидролизу приписываемые ему рентгенограммы в действительности относятся к $TiOF_2$. Л. Ц.

18567. О структуре некоторых соединений типа перовскита. Йейкел (On the structures of some compounds of the perovskite type. Yakel Harry L., Jr), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 7, 394—398 (англ.)

Рентгенографически исследована (метод порошков, комнатная т-ра) группа соединений ABO_3 со структурой типа перовскита. Использовались как обычная фоторегистрация, так и ионизационный метод. Соединения готовились из соответствующих окислов, гидроокислов или карбонатов путем обжига при т-ре >1000° в атмосфере, изменяющейся от чистого O_2 до смеси 99% N_2 + 1% O_2, в течение 2—25 час. В зависимости от состава атмосферы и т-ры получались образцы различного состава. В результате исследования получены: размеры и симметрия элементарных ячеек, фактор Гольдшмита $t = (R_O + R_A)/\sqrt{2}(R_O + R_B)$ для структур типа перовскита, величины δ, представляющие собой разницу между найденными межатомными расстояниями и суммой атомных радиусов атомов B и O: при этом радиусы ионов Cr^{4+}, Fe^{4+}, Co^{3+} и Co^{4+} (0,56, 0,50, 0,58 и 0,48A, соответственно) получены экстраполяцией кривых зависимости R от валентности. Основные результаты таковы: $LaMnO_3$ (8,9% Mn) a 7,960, b 7,698, c 7,960A, β 91°52′, ячейка моноклинная (M), δ —0,04A, t 0,92; $LaMnO_3$ (35,3% Mn) a 7,769A, β 90°35′, ячейка ромбоэдрич. (R); $La_{0,93}Ca_{0,07}MnO_3$, a 7,909, b 7,708, c 7,909, β 91°26′, M; $La_{0,50}Ca_{0,50}MnO_3$, a 7,689, b 7,675, c 7,689, β 90°07′, M; $La_{0,25}Ca_{0,75}MnO_3$, a 7,568A, куб.; $CaMnO_3$, a 7,481, b 7,449, c 7,481 A, β 91°07′, M, δ —0,05, t 0,92; $LaFeO_3$ (5,0% Fe), a 7,852A, куб., δ —0,04, t 0,93; $SrFeO_3$ (86,1% Fe), a 3,869 (7,738A), куб., δ + 0,04, t 0,98; $LaCoO_3$, a 7,651A, α 90°40′, R, δ—0,07, t 0,94; $La_{0,80}Sr_{0,20}CoO_3$ (34,1% Co), a 7,658 A, α 90°30′, R; $La_{0,50}Sr_{0,50}CoO_3$, a 7,668A, куб.; $SrCoO_3$ (1,4% Co), a 7,725, куб., δ + 0,05, t 0,98: $LaCrO_3$ (3,8% Cr), a 7,777, b 7,750, c 7,777, β 90°15′, M, δ — 0,10′, t 0,91; $La_{0,50}Sr_{0,50}CrO_3$, a 7,754, куб.; $LaVO_3$, a 7,842, куб., δ — 0,10A, t 0,90. На основании уменьшения межатомных расстояний B — O ($\delta < 0$) в некоторых соединениях предполагается наличие частично ковалентных связей. Отмечается, что найденная ранее (Megaw H. D., Trans. Faraday Soc., 1946, **A42**, 224) зависимость симметрии решетки от фактора t не подтверждается. Предполагается, что на симметрию влияет наличие или отсутствие ковалентных связей между атомами. Последнее связывается также с антиферро- и ферромагнитными свойствами у этих соединений при низких т-рах. Проведено также исследование систем $La_xSr_{1-x}CoO_3$ и $La_xCa_{1-x}MnO_3$ и обсуждены изменения величин параметров их элементарных ячеек. Р. О.

18568. Исследование ферритов (Часть 5). Рентгенографическое исследование феррита кобальта. Иноуэ (亜鉄酸塩に関する研究（第 5 報）亜鉄酸コバルトの結晶構造（その 2 ）. 井上壽雄），電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 4, 179—182 (япон.; резюме англ.)

Проведено рентгенографич. прецизионное определение параметра решетки, $CoFe_2O_4$ при различной т-ре закалки образцов и рассчитан коэфф. теплового расширения. Исследовались рефлексы (822) и (660) рентгенограмм, полученных в прецизионной рентгеновской камере (излучение Fe-K_α). При медленном охлаждении образцов феррита (с 33,3 ат % Co) получались одинаковые результаты, a 8,373±0,006 A. Однако, когда образцы закалялись от т-ры >600° $a = 8{,}382 \pm 0{,}001$ A. Коэфф. теплового расширения из рентгенографич. измерений β 9,10^{-6} в интервале т-р 600—1000°; из дилатометрич. измерений $\beta_{600°}^{900°} = 11{,}10^{-6}$. При закалке от т-ры <400° величина a, по-видимому, не зависит от термич. обработки. Зависимость a от т-ры связывается с положением т-ры Кюри $CoFe_2O_4$. Часть 4 см. РЖХим, 1956, 12185. Р. О.

18569. Рентгено-кристаллографическое изучение гидроцеруссита. Коккорос, Вассилиадис (Röntgenkristallographie von Hydrocerussit. Kokkoros P., Vassiliadis K.), Tschermaks mineral. und petrogr. Mitt., 1953, **3**, № 4, 298—304 (нем.)

Гидроцеруссит кристаллизуется в ромбоэдрич. решетке с параметрами: a 8,45 kX, α 36°4′; параметры решетки в гексагональном аспекте: a 5,23, c 23,69 кX. Под тем же названием в литературе описывается другой минерал, сходный с гидроцесусситом по внешнему габитусу; хим. состав его неизвестен. Его кристаллы имеют простую гексагональную ячейку с параметрами: a 5,23, c 29,40 кX. Так называемый гидроцеруссит свинцовых шлаков из Лавриона относится ко второму типу кристаллич. решетки. Л. Ш.

18570. Кристаллическая и молекулярная структуры гетероциклических соединений. I. Анализ кристал-

лической структуры α-феназина. Хербштейн, Шмидт (The crystal and molecular structures of heterocyclic compounds. I. The analysis of the crystal structure of α-phenazine. Herbstein F. H. Schmidt G. M. J.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 7, 399—405 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование α-(**I**) и β-(**II**) феназинов и α-(**III**), β-(**IV**), γ-(**V**) и δ-(**VI**) акридинов. Параметры решетки: **I** a 13,22, b 5,061, c 7,088, β 109°13′, $n=2$, ф. гр. $P2_1/n$; **II** a 11,64, b 11,58, c 6,88, β 99°19′, $n=4$, ф. гр. $P2_1/n$; **III** a 16,18, b 18,88, c 6,08, β 95°40′, $n=8$, ф. гр. $P2_1/a$; **IV** a 16,37, b 5,95, c 30,01, β 141°20′, $n=8$, ф. гр. Aa; **V** a 17,45, b 8,89, c 26,37, $n=16$, ф. гр. $Pnab$; **VI** a 15,61, b 6,22, c 29,34, $n=12$, ф. гр. $P2_12_12_1$. Исследование структуры **I** проведено методом эквинаклонного рентгенгониометра на излучении Cu- и Mo-K_α. Предварительный вариант структуры найден методом Фурье-трансформации, при помощи которого определены знаки большинства структурных амплитуд $h0l$ и $hk0$ и проведены соответствующие двумерные синтезы Фурье. Дальнейшие уточнения координат проводились при помощи 3-мерного синтеза и метода наименьших квадратов. Окончательные значения координат получены 3-мерным дифференциальным синтезом и построением сечения электронной плотности через плоскость молекулы. Межатомные расстояния и валентные углы в молекуле показаны на рис. (цифры в кружочках—значения максимумов электронной плотности). Средняя квадратичная величина ошибки в координатах атомов составляет 0,009 А. Длины связей отличаются от среднего значения на 0,007 А, максим. отклонение 0,01 А. Е. Ш.

18571. **Кристаллическая структура двойных манганитов лантана и стронция. Харвуд** (The crystal structure of lanthanum-strontium manganites. Harwood M. G.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 9, 586—592 (англ.)

Проведено рентгенографич. и магнитное исследование систем $(La_y Sr_{1-y}) MnO_3$ $(1 \geqslant y > 0{,}2)$ (**I**) и $LaMnO_x$ $(3{,}25 > x > 3{,}05)$ (**II**). Образцы готовились из соответствующих окислов или карбонатов; их смесь спрессовывалась в таблетки, обжигалась, размалывалась и вторично прокаливалась; различное содержание O в образцах достигалось варьированием т-ры вторичного прокаливания (1250—1650°), длительности выдержки при этой т-ре (до 4 час.) и атмосферы (O_2, воздух или N_2). Порошкообразные рентгенограммы получались в камере диам. 11,5 *см* на излучении Fe-K_α или Cr-K_α с Mn- или V-фильтром соответственно. Установлено, что до 40% MnO_3 образцы **I** являются ромбоэдрическими (a и α уменьшаются с увеличением процента Sr); при 40—48% Sr симметрия решетки становится куб., с увеличением процента Sr a продолжает уменьшаться. Предполагается, что переход совершается скачком. Приводится кривая T_k — % Mn^{4+}, аналогичная по форме кривой, полученной ранее (Jonker G. H., Santen J. H. van, Physica, 1950, **16**, 337). Образцы **II** с точным стехиометрич. составом не были получены. До $x \approx 3{,}14$ образцы имеют куб. симметрию, a уменьшается с увеличением x; после скачкообразного перехода при $x = 3{,}14$—$3{,}16$ в ромбоэдрич. модификацию установлено также снижение a. Кривая T_k — % Mn^{4+} (или x) имеет резкий максимум (оставаясь ниже 0°) при $x \approx 3{,}16$. Отмечается, что непосредственный переход из куб. в ромбоэдрич. модификацию наблюдается только в данном случае и в системе (Pb, Ba) TiO_3, однако в последнем случае он связан с сегнетоэлектрич. переходом, а в первом такой связи нет. Исследованием при высокой (до 400°) и низкой (до т-ры жидкого O_2) т-рах установлено сохранение ромбоэдрич. симметрии во всем интервале т-р. Установлена зависимость симметрии от фактора Гольдшмидта t для **I**: при $0{,}916 < t < 0{,}959$ образцы обладают ромбоэдрич. симметрией, область $0{,}959 < t < 0{,}969$ переходная; при $0{,}969 < t < 1{,}008$ образцы относятся к куб. симметрии. Наличие максимума на кривой T_k — % Mn^{+4} в **II** автор связывает с возможностью наличия антиферромагнитной структуры в **II**. Р. О.

18572. **Исследование структур типа силикатов. VI. $Na_3Li(BeF_4)_2$ — новое соединение в тройной системе NaF — LiF — BeF_2 и его отношение к мервиниту $Ca_3Mg(SiO_4)_2$. Ян** (Untersuchungen an Silicatmodellen. VI. $Na_3Li(BeF_4)_2$, eine neue Verbindung im ternären system NaF — LiF — BeF_2 und ihre Beziehungen zum Merwinit $Ca_3Mg(SiO_4)_2$. Jahn Walter), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1954, **277**, № 5, 274—286 (нем.)

Проведено исследование $Na_3Li(BeF_4)_2$ (**I**), полученного из расплава или слабокислых водн. р-ров. Кристаллы **I** прозрачные, их плотность 2,595 *г/см³*. При т-ре 300° кристаллы становятся непрозрачными вследствие обратимого полиморфного превращения, что подтверждается рентгенографически. Термографич. анализом найдены инконгруэнтная т. пл. 330° и вторая т. пл. 470°. Охлажденный ниже 470° расплав дает дебаеграмму, аналогичную β-Na_2BeF_4. Между 300—330° лежит область устойчивости высокотемпературной фазы **I**, ниже 300° — низкотемпературной моноклинной формы **I**. Быстро охлажденный расплав брутто-состава **I**, рентгенограмма которого показывает структуру β-Na_2BeF_4, при комнатной т-ре в течение нескольких дней вследствие твердофазной р-ции переходит в моноклинный **I**, который больше уже не изменяется. Высокотемпературная форма **I** может быть получена при резком охлаждении расплава, нагретого до 550°, или при твердофазной р-ции в смеси Na_2BeF_4 и $LiBeF_4$, спрессованных в таблетку и нагреваемых в электрич. печи в течение 16 час. На рентгенограмме полученного таким образом охлажденного продукта наблюдались линии высокотемпературной формы **I**, линии Na_2BeF_4 отсутствовали. Кристаллы **I**, полученные из водн. р-ра, являются моноклинными. Параметры решетки: a 6,52, b 9,62, c 12,26А β 126,°8′. Соединения, образующиеся в системе NaF — LiF — BeF_2, обнаруживают сходство с соответствующими соединениями в системе CaO — MgO — SiO_2. В системе силикатов соединению **I** отвечает мервенит $Ca_3Mg(SiO_4)_2$. Эти в-ва обладают большим сходством как по общей ф-ле, так и по ионным радиусам и физико-хим. свойствам. Мервинит так же, как и высокотемпературная форма **I**, плавится инкогруэнтно. Между точками плавления силикатов и бериллатов имеется следующее соотношение (Thilo E. и др., Z. phys. Chem., 1951, **197**, 39): $T_{силик} = kT_{бер}$ (T — т-ра плавления в °K). Обычно k имеет значения между 2,8—2,9. Для мервинита $k=3$ для точки инкогруэнтного плавления и 2,8 для точки второго плавления. Кристаллы мервинита являются моноклинными, так же, как и **I**,

XUM

и имеют аналогичное строение. Часть V см. РЖХим, 1955, 23140. Е. Ш.

18573. Фосфаты триэтилендиаминкобальта. Мак-Кьюн, Уилкинс (Tris (ethylenediamine) cobalt (III) phosphates. McCune Homer W., Wilkins Ned), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 9, 1524 (англ.)

Приведены данные по изучению оптич. свойств (показатели преломления, ориентировка оптич. осей) кристаллов $[Co(NH_2-C_2H_4-NH_2)_3]H_2P_3O_{10}\cdot 2H_2O$ (моноклинная сингония) и $[Co(NH_2-C_2H_4-NH_2)_3]$-$HP_2O_7\cdot H_2O$ (триклинная сингония), а также данные рентгенограмм порошков (*d* и *I*) для этих кристаллов и для кристаллов $[Co(NH_2-C_2H_4-NH_2)_3]HP_2O_7$ (съемки производились на излучении Cr-K_α). Л. Ц.

18574. О ромбической модификации $KAlSiO_4$ в связи с кальсилитом. Кунце (Über die rhombische Modifikation von $KAlSiO_4$ in Anlehnung an den Kalsilit. Kunze Günther), Heidelberg. Beitr. Mineral. und Petrogr., 1954, **4**, № 1/2, 99—129 (нем.)

Приведены данные о свойствах и условиях синтетич. получения трех известных полиморфных модификаций $KAlSiO_4$: ромбич. (РМ) и двух гексагональных — калиофилита и кальсилита. Детально изучены морфология и структура РМ. Гониометрически установлены простые формы: {001}, {110}, {021}, {010}, {011}; отношение осей: $a:b:c = 0{,}588:1:0{,}543$. Наблюдались двойники и тройники по плоскости (110). Спайность по (001) весьма совершенная, по (100) заметная. Кристаллы двуосные отрицательные $c\,2V = 39°{,}7$; показатели преломления: n_p 1,528; n_m 1,536; n_g 1,537. Рентгеновское исследование проведено методами порошка, вращения и Вейссенберга. Параметры решетки: *a* 9,013, *b* 15,673, *c* 8,574 А, $\rho_{изм}$ 2,597, $n = 12$ $KAlSiO_4$, ф. гр. $P222_1$. Предложена модель структуры (см. рис.), согласующаяся с рентгеновскими данными и физ. свойствами РМ. Произведено сопоставление структур РМ и кальсилита (Claringbull, Bannister, Acta crystallogr., 1948, 1, 42; Winkler H., частное сообщение) различающиеся упаковкой кремнекислородных тетраэдров. На основании рассмотрения закономерных изменений параметров решетки трех модификаций $KAlSiO_4$ высказано предположение о возможном существовании четвертой модификации. В. Ф.-К.

18575. О структуре монтмориллонита. Францен (Über die Struktur des Montmorillonits. Franzen Gisela), Tonind.-Ztg, 1955, **79**, № 15-16, 230 (нем.)

В подтверждение гипотезы о присутствии в монтмориллоните слоев с асимметрич. последовательностью сеток (тетраэдрич.— тетраэдрич.— октаэдрич.; РЖХим, 1956, 6203), приводится еще один довод — различный характер структурных превращений пирофиллита и монтмориллонита при обезвоживании. При симметрич. последовательности сеток (тетраэдрич.— октаэдрич.— тетраэдрич.) образование безводн. структуры должно сопровождаться переходом от моноклинной симметрии структуры к ромбич., что наблюдается для пирофиллита и не наблюдается для монтмориллонита. Б. З.

18576. Рентгенографическое исследование глин в Маньчжурии. II. Минералы железа в глинистых сланцах. III. Химический состав хлоритов в глинистых сланцах. IV. К распределению минеральных компонентов в глинистых сланцевых пластах. V. К зависимости между некоторыми физическими свойствами и минеральными компонентами глинистых сланцев. VI. Сравнение маньчжурских глинистых сланцев с юго-восточными азиатскими бокситами с точки зрения минеральных компонентов. VII. Некритовые (перламутровые) включения в глинистом сланце из Яобао, уезда Бэньси. Ода (滿州產粘土類のX線的硏究. 第 2 報. 礬土頁岩中の鉄鑛物について. 第 3 報. 礬土頁岩中の鉄錄泥石の化學組成について. 第 4 報. 礬土頁岩層における組成鑛物の分布について. 第 5 報. 礬土頁岩の二, 三の物理性質と組成鑛物との關係について.(第 6 報)組成鑛物から見た滿州產礬土頁岩と東南アジア產ボーキサイトとの比較.(第 7 報)本溪縣腰堡產礬土頁岩にともなうナクライトについて. 織田三郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 12, 1315—1323; 1955, **76**, № 1, 81—88; № 2, 209—214 (япон.) Сообщение I см. Нихон. кагаку дзасси, 1941, **62**, 827.

18577. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами костной тканью. Финин, Энгстрём (The low-angle scatter of X-rays from bone tissue. Finean J. B., Engström A.), Biochim. et Biophys. acta, 1953, **11**, № 2, 178—189 (англ.; резюме франц., нем.)

Метод диффузного рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами позволяет в ряде случаев определить величину и форму частиц коллоидальных размеров. Этот метод был применен для изучения кристаллитов апатита в костных тканях. Исследовались продольные и поперечные срезы костных тканей человека, коровы, курицы и лягушки, а также костные ткани коровы, из которых удалялись органич. компоненты нагревом до 400—500°. Съемка производилась на излучении Cu-K_α в камере с двумя взаимно перпендикулярными щелевыми диафрагмами при расстоянии между образцом и пленкой от 10 до 20 *см*. В результате было установлено, что кристаллиты апатита в костных тканях всех исследованных объектов имеют палочкообразную форму, их длина равна ~210 А, поперечное сечение диам. ~75 А. Длинной осью они ориентируются по длине кости вдоль коллагеновых волокон костной ткани. Н. А.

18578. Рентгенографическое исследование структуры 3,5-дихлор-4-нитроанилина. Жданов Г. С., Гольдер Г. А., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 7, 1248—1253

Рентгенографически определена кристаллич. структура $Cl_2C_6H_2NO_2NH_2$ (I). Кристаллы I были получены в форме вытянутых пластинок светлозолотистого цвета, ограниченных пинакоидами (010) и гранями двух ромбич. призм (110) и (111). Гониометрически и по лауэграммам определен лауэвский класс C_{2h}. Параметры определены по рентгенограммам колебания: *a* 7,51, *b* 14,8, *c* 7,29 А, β 94°, $\rho_{изм}$ 1,68, $\rho_{рент}$ 1,72, $n=4$, ф. гр. $C2/c$. Для увеличения поля отражений рентгенгониометрич. развертки вокруг (100) и (001) получались на излучении Mo-K_α при т-ре −110°; это увеличило число отражений на 50%. Учитывалась температурная поправка с $B = 1{,}0$ A^{-2}. Положение атомов Cl определено различными способами (из проекций межатомных векторов и по пересечению атомных плоскостей, дающих максимально интенсивные рефлексы), остальных атомов — из проекций электронной плотности. Координаты атомов: Cl 0,165; 0,166; 0,095; $C_{(1)}$ 0,500; 0,360; 0,250; $C_{(2)}$—; 0,312; 0,185; $C_{(3)}$ 0,353; 0,219; —; $C_{(4)}$ 0,500; 0,173; 0,250; $N_{(1)}$ 0,500; 0,454; 0,250; $N_{(2)}$ 0,500; 0,076; 0,250; O 0,390; 0,042; 0,143. Угол поворота нитрогруппы относительно бензоль-

XUM

ного кольца 64°, соответствующая длина связи C — N 1,44 ±0,02 A. Эта величина подтверждает ранее установленную (РЖХим, 1954, 19528) зависимость длины связи C — N от угла поворота присоединенной группы из-за различной степени взаимодействия π-электронов бензольного ядра и присоединенных групп. Отмечено также, что аналогичное сокращение длины связи C — C имеет место в случае фенильных производных и, следовательно, эффект сокращения длины связи присоединенной группы от угла ориентации, повидимому, имеет общий характер. По найденному для аминогруппы расстоянию C — N 1,37 A предполагается копланарность этой группы с бензольным кольцом. Последнее образует угол в 24° с плоскостью (100). Угол Cl — $C_{(3)}$—$C_{(4)}$ 123°; увеличение его на 3° объясняется внедрением атома N между атомами Cl. Р. О.

18579. Рибонуклеаза II. Точность измерений и усадка. Магдофф, Крик (Ribonuclease II. Accuracy of measurement and shrinkage. Magdoff Beatrice S., Crick F. H. C.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 8, 461—468 (англ.)

При использовании метода изоморфного замещения для анализа структуры кристаллич. белков важна оценка погрешностей измерения интенсивностей отражений их рентгенограмм. В работе рассмотрены и экспериментально оценены погрешности в измерении интенсивностей, возникающие из-за ряда факторов. Эксперим. оценка произведена на кристаллах рибонуклеазы II (моноклинная модификация, $P2_1$). Интенсивности рефлексов измерялись с помощью спектрометра с Г.— М.-счетчиком. Показано, что кроме известных погрешностей, связанных с неточной юстировкой образцов, отсутствием учета поглощения, погрешностями используемых приборов, существуют другие источники ошибок. Так, при работе с «сухими» кристаллами (с миним. кол-вом влаги), помещенными в капилляр, наблюдаются заметные колебания интенсивностей отражений при одновременном небольшом (~0,5 A) сокращении параметров решетки. Эти изменения объяснены как следствие колебаний упругости пара над кристаллом (за счет небольшого градиента т-ры вокруг капилляра). Такого же типа небольшие сокращения параметров решетки с изменением интенсивностей отражений наблюдались при получении кристаллов из различных р-ров. Предполагается, что они обусловлены небольшим сдвигом молекул друг относительно друга. Очевидно, для тех белков, в которых наблюдается такой тип усадки, метод изоморфного замещения неприменим, так как невозможно отделить разные эффекты, приводящие к изменениям интенсивностей отражений рентгенограмм. Н. А.

18580. Исправление к статье «Внезапные изменения в распределении кристаллитов в тонких пленках висмута, полученных испарением». Говард (Errata. Howard Lorn L.), J. Appl. Phys., 1954, **25**, № 4, 543 (англ.)

К РЖХим, 1955, 15825. В статье и реферате ошибочно указана толщина слоев Bi в 100 A вместо 1000 A. О. Г.

18581. Различение манганитов двухвалентного марганца и δ-MnO_2 путем измерения поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру. Бузер, Граф (Differenzierung von Mangan(II)-manganit und δ-MnO_2 durch Oberflächenmessung nash Brunauer-Emmet-Teller. Buser W., Graf P.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 3, 830—834 (нем.)

С целью различения манганитов Mn (2 +) и δ-MnO_2 и определения числа атомных слоев, из которых состоят двухмерные кристаллы δ-MnO_2, методом адсорбции газов производилось измерение уд. поверхности указанных соединений (РЖХим, 1955, 31426) и, для сравнения γ-MnO_2 (РЖим, 1956, 9281, соединения E_1). Снимались изотермы адсорбции N_2 при т-ре жидкого N_2. Уд. поверхность найдена равной (в *м²/г*): для манганитов Mn (2 +) 30—50, для δ-MnO_2 ~300, для γ-MnO_2 19,5—25 (возрастает с увеличением неупорядоченности решетки). Вычисленная уд. поверхность одноатомного слоя Mn^{4+} равна ~720 *м²/г*. Таким образом, двухмерные кристаллы δ-MnO_2, состоят из 2—3 атомных слоев. А. Г.

18582. Обменный потенциал электронного газа при ненулевой температуре. Марч (The exchange potential in an electron gas at nonzero temperature. March N. H.), Phys. Rev., 1953, **92**, ser. 2, № 2, 510—511 (англ.)

Предлагается метод вычисления обменной энергии электронного газа, основанный на применении электронной функции распределения (Lidiard A. B., Philos. Mag., 1951, **42**, 1325), исправленной путем учета обменного взаимодействия. Численные расчеты приводят к результатам, промежуточным между полученными ранее (РЖФиз, 1954, 2558; Lidiard A. B., Proc. Phys. Soc., 1951, **A64**, 814). В то время как обменная энергия существенно зависит от выбора функции распределения, свободная энергия нечувствительна к нему. Э. Р.

18583. Дефекты решетки галогенидов серебра. Кандзаки (Défauts du réseau des halogénures d'argent. Kanzaki Hiroshi), Sci. et inds. photogr., 1954, **25**, № 7, 265—271 (франц.)

Путем исследования аномального хода теплоемкости AgBr при т-рах >300° найдено, что энергии образования дефектов по Френкелю и по Шоттки соответственно равны 27 000 и 39 000 *кал/моль*, а конц-ия дефектов по Шоттки при 410° равна 1,2%. Эти значения почти одинаковы для поли- и монокристаллов. Методом Лидиарда по данным измерения температурной зависимости проводимости и теплоемкости поликристаллич. образцов смешанных кристаллов AgBr — $CdBr_2$ (1 мол.%) оценено, что энергия связи ε комплекса: ион Cd^{2+} — Ag^{+}-вакансия 0,1<ε<0,3 *эв*. Исследованы процессы «замораживания» дефектов и возврата в равновесное состояние, а также образование дефектов при пластической деформации. А. Х.

18584. Влияние электрополировки на физико-химические свойства поверхности чистого алюминия. Щиголев П. В., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 4, 682—684

Электрополировку проводили в р-ре состава: Na_2CO_3 безводн. 150 *г/л*, Na_3PO_4 безводн. 100 *г/л*; режим: анодная плотность тока 3—3,5 *а/дм²*, напряжение 12—14 *в*, т-ра 90°. Электрополировка повышает коэфф. отражения света Al на 12—15%. Электронномикроскопич. исследование лаковых реплик показывает, что микрорельеф поверхности электрополированного Al не является совершенным: появляется микрошероховатость, заметная при увеличениях в 18 000 раз. Наблюдается значительное увеличение электросопротивления поверхности Al. Пробивное напряжение пленки на поверхности электрополированного Al в ~25 раз больше, чем для естественной окисной пленки. На рентгенограммах поверхности наблюдаются основные линии Al и новые линии средней и очень слабой интенсивности, которые приписаны какой-то неизвестной модификации Al_2O_3. Ч. М.

18585. Диффузия сурьмы, мышьяка и индия в твердый германий. Бёзенберг (Diffusion von Antimon, Arsen und Indium in festem Germanium. Bösenberg W.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 4, 285—291 (нем.)

Монокристаллы Ge с примесью Ga, обладающие *p*-проводимостью, выращивались методом вытягивания из расплава. В процессе вытягивания к расплаву добавляли As, Sb или In в таком кол-ве, чтобы конц-ия этих атомов в растущем кристалле достигала 10^{-3}—10^{-5} ат.%

XUM

и проводимость изменялась из *p*- в *n*-тип. В результате в кристалле создавался *p — n*-переход с крутым градиентом конц-ии примесных атомов. Путем измерения емкости образца в переменном токе определяли изменение градиента конц-ии в результате диффузионного отжига при т-рах 650—900°. Для всех примесей температурная зависимость коэфф. диффузии D описывается ф-лой $D = D_0 \exp(-Q / RT)$, где значения D_0 (*см²сек⁻¹*) и Q (*ккал / моль*) равны соответственно: Sb 1,2 и 53,0; As 2,1 и 55,3; In 20 и 69,2. Такие же результаты получены в опытах по диффузии из тонких сублимированных слоев этих металлов в монокристаллы Ge. Ч. М.

18586. **Исправление к статье «Роль дислокаций при росте кристаллов. Применение интерференции в поляризованном свете для выявления и измерения спиралей Франка». Вейлль** (Erratum. Weill A. R. m-me), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 3, 31 (франц.)
К РЖХим, 1955, 36808.

18587. **О скорости диффузии в твердом теле. Перрен** (Sur les vitesses de diffusion dans les solides. Perrin René), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 13, 1388—1391 (франц.)

Обычно считают, что диффузия в твердых телах, как и в жидкостях, описывается законом Фика. Это положение принимается независимо от величины градиентов конц-ии и результатов диффузионного процесса, напр. формирования твердого р-ра, гомогенизации или хим. р-ции, сопровождающейся образованием новых соединений. Отсюда следует, что процесс не зависит от конкретной величины соответствующего изменения свободной энергии. Приведены примеры, когда эта гипотеза не соответствует действительности. 1. Из рассмотрения процессов, происходящих при интеркристаллич. коррозии некоторых нержавеющих аустенитных сталей, содержащих Ni и Cr, следует, что для выпадения карбидов Cr по границам зерен металла нужно очень мало времени. Однако для гомогенизации твердого р-ра при той же т-ре, несмотря на наличие равного перепада конц-ии Cr, требуются длительные отжиги. 2. Анализ процесса окисления стенок сосуда из латуни с 32% Zn при 350° показывает, что скорость диффузии Zn по порядку величины отличается от вычисленной из закона Фика, учитывающего только скачок конц-ии при данной т-ре. Б. Л.

18588. **Непрерывное измерение самодиффузии в ортосиликате кальция. Линдер, Шпикер** (Kontinuierliche Messung der Selbstdiffusion im Kalziumorthosilikat. Lindner Roland, Spicar Erich), Arkiv kemi, 1955, **7**, № 6, 565—575 (нем.)

Коэфф. самодиффузии D Ca в спеченных таблетках чистого Ca_2SiO_4 измерен при помощи изотопа Ca^{45} в интервале 1165—1514°. Прочные таблетки могли быть получены только из материала, спеченного при 1700° в Pt-тигле. Однако такой материал содержал значительные примеси Pt, поэтому опыты проводили на таблетках, спеченных при 800°. Так как такие таблетки рассыпаются при охлаждении до комнатной т-ры, то их активность измеряли непрерывно в процессе нагревания в спец. установке (приведены схемы и описана методика работы). При т-ре $< 1370°$ в области устойчивости α'-Ca_2SiO_4 $D = 3{,}6 \cdot 10^{-2} \exp(-65\,000 / RT)$ *см²сек⁻¹*. При т-ре $> 1370°$ в области устойчивости α-Ca_2SiO_4 $D = 2 \cdot 10^{-2} \exp(-55\,000 / RT)$ *см²сек⁻¹*. При 1370° в точке перехода $\alpha' \to \alpha$ D возрастает скачком в ~ 15 раз. Указанные в литературе т-ры перехода $\alpha' \to \alpha$ (1456 и 1425°) авторы приписывают влиянию примесей. Ч. М.

18589. **Определение коэффициентов диффузии на основе абсорбции β-излучения. Жуховицкий А. А., Геодакян В. А.**, Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 2, 301—304

Произведен теоретич. анализ метода определения коэфф. диффузии D, основанного на измерении падения активности в результате диффузии радиоактивного в-ва внутрь толстого слоя. Показано, что D может быть определен из графика $I / I_0 = f(1 / \sqrt{t})$, где I_0 и I — начальная активность и активность в момент времени t диффузионного отжига. Предложен простой способ определения энергии активации Q. Предложенные способы определения D и Q проверены экспериментально для случая самодиффузии Ag. Результаты хорошо согласуются с результатами, полученными другими методами. Ч. М.

18590. **Влияние колебаний решетки на превращение порядок — беспорядок в сплавах. Бут, Роулинсон** (The influence of lattice vibrations on the order-disorder transitions. of alloys. Booth C. Rowlinson J. S.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 4, 463—467 (англ.)

На основе эйнштейновской модели колебаний решетки (модель несвязанных осцилляторов) развивается статистич. теория фазовых переходов порядок — беспорядок в сплавах. В рамках используемой модели учет колебаний решетки не затрагивает комбинаторных ф-л. Формально он сводится лишь к изменению значений энергетич. параметров, входящих в теорию. Теория приложима как к сплавам типа β-латуни, так и в более сложных случаях. Более конкретный расчет производится для превращения в β-латуни. По сравнению с теорией, не учитывающей колебаний атомов: 1) понижается т-ра превращения; 2) ниже этой т-ры теплоемкость растет быстрее; 3) скачок теплоемкости C_v в λ-точке, равный (2,6R, хотя и составляет всего $^1/_2$ эксперим. значения (5R), но все же значительно ближе к последнему (в обычной теории скачок C_v равен 1,7 R). Результаты аналогичны полученным ранее (РЖХим, 1956, 217). Ш. К.

18591. **Исправление к статье «Теплопроводность и электропроводность полупроводников». Голдсмид** (Corrigendum. Goldsmid H. J.), Proc. Phys. Soc., 1954, **B67**, № 7, 599 (англ.)
К РЖХим, 1955, 28371.

18592. **Исследования твердого состояния при высоких температурах с помощью ультразвука. Бордони** (Recherches sur l'état solide a haute température effectuées au moyen d'ultrasons. Bordoni Piero Giorgio), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 4, 285—291 (франц.); Ricérca scient., 1955, **25**, № 4, 847—859 (итал.; резюме франц., англ., нем.)

Исследованы упругие свойства металлов Sn, Pb, Zn, Bi, Cd, Mg, Al, Cu вблизи т-ры плавления. С ростом т-ры скорость продольных волн уменьшается приблизительно линейно. Вблизи т-ры плавления в металлах, повидимому, наблюдаются релаксационные явления, не учитываемые в современной теории твердых тел. С повышением т-ры модули растяжения и кручения стремятся к значениям, не равным нулю при т-ре плавления. Рассеяние энергии закономерно возрастает с ростом т-ры. Релаксационные явления, связанные с напряжениями сдвига на гранях микрокристаллов, вызывают резкое возрастание рассеяния энергии при частотах, соответствующих частотам релаксации. Частоты релаксации изменяются с т-рой, поэтому на кривой «рассеяние — т-ра» при постоянной частоте наблюдается максимум. Релаксационные явления сильно зависят от присутствия примесных атомов и дефектов кристаллич. решетки. Б. К.

18593. **Адсорбция и поверхностный потенциал полупроводников. Часть 1. Фотостимулированная адсорбция кислорода и изменение контактного потенциала фосфоров ZnS при освещении. Кобаяси, Кавадзи** (Adsorption and surface potential of semi-

conductors. Part 1. Photo-enhanced adsorption of oxygen and change of contact potential of ZnS phosphors with illumination. Kobayashi Akio, Kawaji Shinji), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 4, 270—273 (англ.)

При освещении фосфора ZnS - Cu (10^{-2} мол.%) в атмосфере O_2 светом из области собственного поглощения ZnS ($\lambda < 4000$ A) наблюдается увеличение адсорбции O_2 и поверхностного потенциала V_n (уменьшение работы выхода). Прирост V_n увеличивается с повышением давления O_2 и уменьшается с т-рой. В темноте происходит десорбция O_2. Освещение не влияет на адсорбцию H_2 и NH_3. Вычислено, что увеличение степени покрытия поверхности кислородом при освещении равно $\sim 0{,}07$. Предложен механизм явления. На каждой элементарной ячейке поверхностей спайности ZnS типа вурцита адсорбируется по одному иону O^{2-}. При освещении кристалла в области собственного поглощения возникают дырки в заполненной зоне и электроны в зоне проводимости. Дырки и электроны отделяются друг от друга в поле поверхностного слоя объемного заряда. Под действием адсорбированных ионов O^{2-} конц-ия дырок на поверхности возрастает, вызывая увеличение V_n. В результате уменьшается потенциальная энергия адсорбированных ионов O^{-2} и возрастает теплота адсорбции. В случае неионной адсорбции поверхностный слой объемного заряда всегда создается поверхностными уровнями захвата. А. Х.

18594. Экспериментальное исследование механизма термолюминесценции облученного хлорида натрия. Хилл, Швед (Experimental study of the mechanism of thermoluminescence in irradiated sodium chloride. Hill J. J., Schwed P.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 652—658 (англ.)

Определены основные полосы спектра излучения при 500° К синтетич. кристаллов NaCl, предварительно рентгенизованных дозой $7 \cdot 10^5$ *рентген* при комнатной т-ре. Максимумы полос находятся при 362, 418, 432 и 525 *mμ*. Исследованы кривые термолюминесценции кристаллов NaCl, облученных рентгеновскими и УФ-лучами. В области т-р 334—625°К наблюдается 8 пиков. Относительное распределение энергии по пикам зависит от степени рентгенизации кристалла; при больших дозах рентгеновских лучей бóльшая часть энергии высвечивается при более высоких т-рах, и при дозе 10^8 *рентген* (конц-ия насыщения *F*-центров 10^{19} *см*$^{-3}$) остается один пик при самой высокой т-ре. Вычислена энергия активации для пиков при 334, 354, 474, 518 и 562° К; для всех т-р она равна 1,25 *эв*. Частотный фактор изменяется от 10^{18} для пика при 334°К до 10^{10} для пика при 562°К. В процессе термовысвечивания кристалл обесцвечивается. Устойчивость *F*-центров возрастает с дозой рентгеновских лучей (Casler и др., J. Chem. Phys., 1950, **18**, 887). Эти результаты указывают на двустадийный механизм термолюминесценции. Первая стадия, общая для всех вспышек и требующая энергии активации, заключается в термич. возбуждении электронов из *F*-центров в полосу проводимости. Вторая стадия заключается в рекомбинации электронов из полосы проводимости с различными свободными энергетич. уровнями вблизи заполненной зоны, причем каждый уровень отвечает отдельному пику термолюминесценции. Значительные различия в т-рах отдельных вспышек объясняются большими различиями в вероятностях рекомбинации с различными уровнями. Б. Г.

18595. Сенсибилизированная люминесценция CaF_2-(Ce, Mn). Гинтер (Sensitized luminescence of CaF_2:(Ce + Mn). Ginther R. J.), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 5, 248—257 (англ.)

Фосфóры CaF_2-(Ce, Mn) получены прокалкой смеси фторидов Ca, Ce и Mn в атмосфере N_2 или He при 1100°. Фосфóр CaF_2-Mn при возбуждении катодными лучами имеет зеленое свечение с максимумом при 4900 A, когда конц-ия Mn равна 0,05—1,0%. При увеличении конц-ии Mn максимум смещается в длинноволновую область. При возбуждении УФ-лучами CaF_2-Mn не люминесцирует. Фосфóр CaF_2-Ce возбуждается УФ-лучами. Для конц-ии Ce$<$0,1% максимум возбуждения находится при 3300 A; для конц-ии Ce$>$0,1% максимум возбуждения находится при 2500 A. Излучение люминофора расположено в УФ-области. При введении в CaF_2-Ce активатора Mn в конц-ии 0,5—5% наблюдается сенсибилизированная люминесценция в зелено-желтой области спектра. В результате анализа экспериментальных данных делается вывод о существовании двух видов Ce-центров с различными радиусами переноса. Центры с большим радиусом переноса образуются преимущественно при высоких конц-иях Ce и состоят из агрегатов ионов Ce; центры с меньшим радиусом переноса состоят из одиночных ионов Ce. Для этих центров радиусы переноса равны 50—66 и 35 параметров решетки соответственно. Разница в величинах радиусов переноса объясняется тем, что в случае одиночных центров не каждый возбужденный центр сенсибилизатора передает свою энергию центру Mn. Б. Г.

18596. Инфракрасный спектр и продольные и поперечные волны в кубических кристаллах. Хас, Матьё (Spectre infrarouge et ondes longitudinales et transversales dans les cristaux cubiques. Haas M. M. C., Mathieu J. P.), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 6, 492—494 (франц.)

Рассмотрена связь между частотой осциллятора ν_0, ответственного за ИК-полосу поглощения кристалла, и частотами продольных ν_l и поперечных ν_t волн в кристалле. Пренебрегая затуханием, авторы получают соотношения $\nu_l^2 = \nu_0^2 + (\rho/n_0^2)(1-\beta)[1+\beta(n_0^2-1)]$, $\nu_t^2 = \nu_0^2 - \rho\beta[1+\beta(n_0^2-1)]$, где $\rho = Ne^2/\pi mc^2$, N — число осцилляторов с массой m и зарядом e в 1 *см*^{3}, β — константа эффективного поля $E + 4\pi\beta P$, n_0 — показатель преломления, экстраполированный от частот, превышающих собственную частоту колебания. Если не существует собственной частоты, меньшей ν_0, то $n^2 \to \varepsilon$ при $\nu \to 0$ и $\nu_l^2/\nu_t^2 = \varepsilon/n_0^2$ не зависит от β. При наличии затухания вид кривой отражения может быть найден, исходя из ф-лы дисперсии. Пользуясь ф-лой Друде $\mathfrak{N}^2 = n_0^2 + \rho/[\nu_0^2 - \nu^2 + if\nu]$ ($\mathfrak{N}$ — комплексный показатель преломления) и результатами ранее приведенных измерений (Rubens H., Liebisch T., Sitzungsber., Berlin, 1919, 876), авторы находят для ZnS $\nu_t = 286$, $f = 14$, $\nu_l = 367$ *см*$^{-1}$, что хорошо согласуется с данными, полученными из спектров рассеяния ($\nu_t = 274$ *см*$^{-1}$, $\nu_l = 349$ *см*$^{-1}$). Таким образом комбинационные частоты могут быть вычислены из спектров отражения. Коротко рассмотрены спектры проходящего света. М. В.

18597. Волновая функция *F*-центров в щелочногалоидных кристаллах. Декстер (*F*-center wave functions in alkali halides. Dexter D. L.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 1, 244—245 (англ.)

Показано, что при расчете спин-электронного резонанса, когда важно правильно задать плотность электронного $(\psi)^2$-облака в точках, где находятся атомные ядра, а не интегральную по ячейке плотность, недопустимо использование радиально симметричной сглаженной волновой функции $f(r)$ (РЖФиз, 1954, 652; Hutchison C. A., Jr, Noble G. A., Phys. Rev., 1952, **87**, 1125); в этом случае нужно пользоваться детальной волновой функцией $\psi = f(|r|)\,u_0(r)$, где $u_0(r)$ — волновая функция предельно медленного электрона проводи-

мости в идеальном кристалле. $u_0(r)$ обладает периодами кристалла. В результате введения множителя u_0 теория, основанная на континуальной модели, дает приблизительно такое же значение ширины области резонанса, как и теория цитированных авторов, основанная на модели молекулярных орбит. Таким образом, исследование спин-электронного резонанса не дает оснований для предпочтения какой-либо из двух моделей *F*-центра. По мнению автора, они равноправны; если же для исследуемого вопроса важен ход ψ при больших *r*, то преимущество имеет континуальная модель. С. П.

18598. Теория безизлучательных переходов в *F*-центрах. Мейер (Theory of radiationless transitions of F centers. Meyer H. J. G.), Physica, 1954, **20**, № 3, 181—182 (англ.)

Предварительное сообщение о вычислении вероятности безизлучательного перехода электрона в *F*-центре (Huang K., Rhys A., Proc. Roy. Soc., 1950, **A204**, 406). Метод Хуанга и Райса, в котором учитываются смещения равновесных положений ионов в результате перехода электрона, но игнорируется изменение частоты колебаний ионов при переходе, исправлен путем учета изменения частот колебаний по методу Кубо (Kubo R., Phys. Rev., 1952, **86**, 929). Приведена окончательная ф-ла, дающая зависимость вероятности безизлучательного перехода электрона от т-ры кристалла, от волновых функций исходного и конечного состояний электрона и от параметров кристалла (частоты поляризационных колебаний ионов, диэлектрич. проницаемости показателя преломления света и др.). Оценка показывает, что отношение вероятности безизлучательного перехода к вероятности излучательного равно $\sim$30 при 20°K для KBr и значительно больше для NaCl и KCl. Это объясняет отрицательный результат попыток обнаружить люминесценцию *F*-центров в NaCl и KCl. Отношение этих вероятностей порядка составляет $\sim$1 у KJ и PbCl при комнатной т-ре. С. П.

18599. Безизлучательные переходы на дефектах решетки. Хауг (Strahlungslose Elektronenübergänge and Gitterstörstellen. Haug A.), Halbleiterprobleme, 1954, **1**, 227—239 (нем.; резюме англ.)

Критикуются работы ряда авторов (Möglich F., Rompe R., Z. Phys., 1940, **115**, 707; Kubo R., Phys. Rev., 1952, **86**, 929; Huang K., Rhys. A., Proc. Roy. Soc., 1950, **A204**, 406), рассматривающих безизлучательные переходы (БП) как многоквантовые процессы, поскольку, по данным автора, все они приводят к вероятностям БП, которые не могут конкурировать с вероятностями оптич. переходов. Предпочтение отдается точке зрения Адировича, развитой автором, согласно которой БП представляет собой цепь одноквантовых процессов. Предлагаемая трактовка связана с внесением изменений в зонную схему. Э. Р.

18600. К теории излучательных переходов локализованных электронов в полярных кристаллах. Мейер (On the theory of radiative transitions of trapped electrons in polar crystals. Meyer H. J. G.), Physica, 1955, **21**, № 4, 253—268 (англ.)

Развита полуэмпирич. теория излучательных переходов локализованных электронов в полярных кристаллах. Кристалл рассматривается как совокупность большого числа гармонич. осцилляторов, имеющих одну и ту же частоту и связанных с примесным центром; связь предполагается линейной по всем координатам осцилляторов. Влияние этой связи вычисляется посредством теории возмущений с учетом членов второго порядка. В этом приближении получены точные выражения для трех первых моментов полосы поглощения и двух первых моментов полосы излучения. Выражения содержат в качестве параметров комбинации матричных элементов оператора взаимодействия. Устанавливаемая теорией связь между полушириной полос поглощения и излучения сравнивается с эксперим. данными о поглощении и люминесценции *F*-центров в щелочногалоидных кристаллах (РЖХим, 1955, 25688). Сопоставление показывает, что теория качественно согласуется с опытом. Отмечается, что это согласие является результатом учета членов высших порядков, отбрасываемых в адиабатич. и кондоновском приближениях. П. Ф.

18601. Магнитный резонанс центров окраски в LiF. Джен, Лорд (Color-center magnetic resonance in LiF. Jen C. K., Lord N. W.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 4, 1150—1151 (англ.)

Измерены полуширина кривой резонансного поглощения центров окраски в кристалле LiF, а также величина *g*-фактора в случаях окрашивания 1) рентгеновскими лучами с энергией 50 *кэв*, 2) протонами с энергией 360 *Мэв*. В обоих случаях получена широкая кривая гауссовского типа. Полуширина полосы поглощения ΔH_m в 1-ом случае равна 65 *э*, $g = 1{,}999 \pm 0{,}001$. Во 2-ом случае $\Delta H_m = 110$ *э*, $g = 2{,}002 \pm 0{,}001$. ΔH_m и *g* не зависят от конц-ии центров окраски в образцах, окрашенных тем же самым способом. Сопоставление результатов измерений с теорией (РЖФиз, 1954, 652) дает разумные значения параметров теории, если предположить, что в рентгенизованных образцах спин-электронный резонанс осуществляется на *F*-центрах. Природа магнитного, резонансного поглощения в образцах, облученных протонами, не выяснена. Авторы предполагают, что центрами поглощения могут быть либо *F*-центры с сильно измененным окружением в результате бомбардировки тяжелыми частицами, либо другие одноэлектронные центры (*M*-центры, R_1-центры). М. Д.

18602. Энергетический порог экситонной полосы BaO. Сакамото (On the threshold of the exciton band in BaO. Sakamoto Masayoshi), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 4, 314 (англ.)

Длинноволновый участок кривой спектрального распределения фотоэмиссии или фотопроводимости $\sigma_ф$ BaO значительно повышается в результате предварительного облучения УФ-лучами. Исследовано увеличение $\sigma_ф$ при облучении светом с $h\nu \approx 2{,}3$ *эв* в результате предварительного облучения УФ-лучами с $h\nu$ от $\sim$2 до $\sim$4 *эв*. УФ-лучи с $h\nu < 3{,}3$ *эв* не вызывают увеличения $\sigma_ф$; начиная с 3,3 *эв*, наблюдается быстрое возрастание $\sigma_ф$. Сделано предположение, что фототок при освещении светом с $h\nu = 2{,}3$ *эв* обусловлен ионизацией доноров (Noga Kin-ichi, Kawamura Shoji, J. Phys. Soc. Japan, 1952, **7**, 287). Возрастание $\sigma_ф$ объясняется временным увеличением числа доноров, поскольку электроны, термически освобожденные из экситонов, образовавшихся в результате предварительного облучения УФ-лучами, могут захватываться кислородными вакансиями. Поэтому пороговое значение 3,3 *эв* является миним. энергией, необходимой для создания экситонов в порошкообразной BaO при комнатной т-ре. Это значение соответствует порогу 3,9 *эв* для $\sigma_ф$ в монокристаллах BaO (Sproull R. L., Tyler W. W., Semi-Conducting Materials, London, 1951, 122). Ч. М.

18603. Электронный эффект Холла в щелочногалоидных кристаллах. Редфилд (Electronic Hall effect in the alkali halides. Redfield Alfred G.), Phys. Rev., 1954, **94**, № 3, 537—540 (англ.)

С помощью описанной ранее методики (РЖФиз, 1955, 24895) измерены холловские подвижности (μ_H) электронов в кристаллах NaCl, KCl, KBr и KJ, окрашенных аддитивно или рентгенизацией. Измеренные μ_H равны соответственно (*см²/в сек*): NaCl 250 ± 50 при 84°K и 25 ± 25 при 200°K; KCl 100 ± 50 при 90°K; KBr $\sim 110 \pm 2$

при 84°К; в KJ 155 ± 30 при 84°К и 30 ± 15 при 200°К. Величина μ_H не зависит от способа окрашивания и конц-ии F-центров. Путем сравнения измеренных μ_H с их теоретич. значениями (РЖХим, 1954, 42673) определена эффективная масса (ЭМ) зонного электрона на основе модели слабо поляризующегося кристалла и ЭМ полярона по ф-лам для сильно поляризующихся кристаллов. При 84—90°К для разных кристаллов ЭМ электрона равны 0,35—0,6 m_0. ЭМ полярона 0,5—0,9 m. Путем сравнения найденных подвижностей с результатами измерения заряда, освобождаемого при поглощении света (Glaser G., Lehfeldt W., Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. (N. F.) Phys., 1936, 2, 91), определены поперечные сечения захвата электронов F-центрами с образованием F'-центров. Они равны $5 \cdot 10^{-15}$ *см*^{2} в NaCl и $7 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2} в KCl при 200°К и 10^{-15} *см*^{2} в KBr при 150°К. Э. Р.

18604. **Фотохимическое окрашивание щелочногалоидных кристаллов при высоких температурах.** М и с н е р (Photochemische Verfärbung in Alkalihalogenidkristallen bei hohen Temperaturen. M i e s s n e r G e r h a r d), Z. Phys., 1955, **141**, № 1/2, 111—121 (нем.)

Исследовано сенсибилизирующее действие U-центров (H^--ионов) на образование центров окраски при рентгенизации монокристаллов KBr — KH при 430°. Ионы H^- вводили в решетку KBr путем аддитивного окрашивания в парах K и последующего гидрирования в H_2 (30 *ат*, 600°). Время жизни центров окраски при 430° мало и поэтому число их, образующееся при облучении, определяли не оптич., а электрич. методом — по величине фототока (Ф) насыщения. При постоянной интенсивности I ($3{,}15 \cdot 10^{-5}$ *вт*) рентгеновских лучей и максимальной конц-ии U-центров $[U_0]$ ($1{,}1 \cdot 10^{18}$ *см*$^{-3}$) Ф в первые 6—7 мин. облучения почти постоянен, а затем начинает уменьшаться, достигая через 30 мин. ~50% начального значения (т. е. 50% фотоэлектронов рекомбинируют и не участвуют в создании Ф). С уменьшением $[U_0]$ спад фототока начинается все раньше и при $[U_0] = 1{,}3 \cdot 10^{17}$ *см*$^{-3}$ Ф резко спадает в самом начале облучения. При постоянной $[U_0] = 1{,}1 \cdot 10^{18}$ Ф начинает спадать тем раньше, чем больше I, причем время начала спада Ф и его уменьшения на 50% обратно пропорционально I. При достаточно высоких $[U_0]$ Ф пропорционален I. При $[U_0] = 1{,}3 \cdot 10^{17}$—$1{,}1 \cdot 10^{18}$ *см*$^{-3}$ для образования одного центра окраски в начале облучения требуется ~30 *эв*. Эта энергия возрастает со временем облучения в соответствии с кривыми падения Ф. При $[U_0] < 10^{17}$ *см*$^{-3}$ эта энергия уже в начале больше 30 *эв*. Предложен механизм явления. H^--ионы являются эффективными сенсибилизаторами при высоких т-рах. При больших $[U_0]$ все образующиеся при облучении атомы Br получают электроны от H^--ионов и все фотоэлектроны участвуют в создании Ф насыщения. При низких $[U_0]$ часть Br рекомбинирует с фотоэлектронами. Оценено, что «радиус действия» H^--иона равен ~60 параметрам решетки. Прямым визуальным опытом показано, что в облученных местах отсутствуют H^--ионы. А. Х.

18605. **Окраска корунда и методы ее исследования.** В а л я ш к о Е. Г., Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1953, № 8, 111—128

Исследованы корунды разных цветов, представляющие интерес для промышленности синтетич. корунда. Корунд окрашивается (при сохранении прозрачности) ионами некоторых элементов, изоморфно входящих в его решетку (Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ti^{3+}, V^{3+} и, повидимому, Ni^{3+}). Элементы, не способные входить в решетку изоморфно, создают дефектные места в кристаллах, вызывая их растрескивание и помутнение (Cu^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}). Форма кривой поглощения в видимой области определяется природой изоморфно входящего катиона, его валентностью и числом его координационных связей, тогда как положение максимумов кривой зависит от расстояния между катионом и окружающими его анионами. Сравнение с «типичными» кривыми поглощения позволяет установить присутствие того или другого окрашивающего катиона, его валентность и координацию. Приведены кривые поглощения корундов, окрашенных Cr, Mn, Ti и V. В большинстве случаев эти кристаллы дихроичны. Высказано предположение, что различный характер дихроизма окрашенных корундов вызван не вполне одинаковым положением окрашивающих ионов в кислородных октаэдрах. Эти ионы входят в решетку корунда в очень малых кол-вах и не всегда дают достаточно интенсивную окраску. Окраска усиливается при введении в кристалл примеси нескольких катионов. Указывается на три формы совместного вхождения окрашивающих примесей: 1) ионы обоих элементов входят в решетку изоморфно, 2) ионы одного из элементов входят изоморфно, а второго располагаются по дефектным местам, 3) обе примеси образуют хим. соединение и входят в виде мельчайших включений. В первом случае кривые поглощения сохраняют особенности спектра обоих элементов. Во втором — окраска определяется изоморфно входящим ионом, а примесь второго иона сказывается только в увеличении интенсивности окраски. В третьем случае обычно получаются мутные кристаллы. Исключением является корунд с примесью Fe^{3+} и Ti^{3+}, дающий прозрачные кристаллы интенсивного синего цвета. Рубины с примесями V^{3+} и Ti^{3+} видимой области имеют поглощение, характерное для изоморфно входящего Cr^{3+}. Ионы Mg и Ca, не окрашивая корунд, усиливают окраску ионами случайных примесей, напр. Fe^{3+}. Л. Ч.

18606. **Спектр парамагнитного резонанса некоторых двухактиваторных фосфоров.** Л о у (Paramagnetic resonance spectrum of some doubly activated phosphors. L o w W.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 426—431 (англ.)

На частоте ~10 000 *Мгц*, в поле 0—6000 *э* и т-рах жидкого водорода, жидкого кислорода и комнатной изучены спектры парамагнитного резонанса (СПР) в вспышечных порошкообразных фосфорах на основе SrS, активированных парамагнетиками. Конц-ия основного активатора (Eu, Ce) $< 10^{-2}$ мол.%, вспомогательного (Sm) в 5—10 раз больше. Оптич. свойства этих фосфоров состоят в том, что они, будучи освещены голубым или УФ-светом, запасают энергию, а при последующем облучении ИК-лучами испускают видимый свет. При этом происходит изменение валентности атомов основного и вспомогательного активаторов. СПР может дать ответ, в каком валентном состоянии находятся ионы активаторов в данных фосфорах в основном и возбужденном состояниях. Р е з у л ь т а т ы. SrS-(Eu, Sm). Сверхтонкая структура СПР состоит из двух групп по 6 линий соответственно двум изотопам Eu 151 и 153 (47,8% и 52,2%) с ядерным спином 5/2. Центр спектра имеет $g = 2$. Все 12 линий очень узки (полуширина 2 *э*) и расположены на одной широкой кривой с общей шириной >100 *э*. Спектр не изменяется при изменении т-ры и размеров зерен порошка. В результате облучения УФ-лучами отношение сигнала к шумам изменялось на 10%. SrS·SrSe-(Eu, Sm). Одна очень широкая линия (>100 *э*) слабой интенсивности. Колич. измерения не произведены. SrS·SrSe-(Eu, Sm, Mn). СПР можно разбить на две группы по 6 линий с общей шириной соответственно 475 и 460 *э*. Линии узкие (полуширина ~4—5 *э*) сгруппированы около $g = 2$. При т-ре жидкого кислорода спектр насыщается и только 6 линий могут быть разрешены. SrS-(Ce, Sm). Наиболее полный СПР наблюдается только при т-ре жидкого водорода. Он имеет 8 несимметрично расположенных линий. Наи-

большей интенсивностью обладает центральная линия $g = 2$, заметная и при комнатной т-ре. Показано, что в случае измерений на порошкообразных фосфорах колич. данные могут быть получены только с парамагнитными активаторами, имеющими изотропный спектр, напр., такими, которые находятся в S-состоянии. В противном случае за счет анизотропии линии уширяются и спектр исчезает. Сделан вывод, что Eu присутствует в виде $Eu^{(2+)}$ с расщеплением основного уровня в куб. поле в 0,18 *см*$^{-1}$ за счет спин-орбитальной связи. В фосфорах активированных Mn СПР обусловлен присутствием Mn(2+) с константой сверхтонкого ращепления $A = 95$ и 92 и соответственно двум наблюдаемым группам линий в спектре. Н. Н.

18607. Длина диффузионного смещения экситонов в закиси меди. Лашкарев В. Е., Карханин Ю. И., Докл. АН СССР, 1955, **101,** № 5, 829—832

Исследована способность к диффузии экситонов, возбуждающих люминесценцию Cu_2O (РЖХим, 1955, 28379). Авторы исходили из предположения, что если экситоны подвижны и на поверхности образца Cu_2O созданы условия для их безизлучательного уничтожения, то люминесценция окажется ослабленной и при том тем в бо́льшей степени, чем больше коэфф. поглощения k возбуждающего света. Состояние поверхности Cu_2O изменяли при помощи тонких пленок жидкостей: воды, обезвоженных спирта, ацетона и бензола. Исследованы образцы Cu_2O, для которых в области 0,4—0,65 μ выход люминесценции не зависел от $\lambda_в$ возбуждающего света. Влияние адсорбированной жидкости характеризовалось величиной $C = I_a(\lambda) / I_0(\lambda)$, где $I_a(\lambda)$ и $I_0(\lambda)$ — интенсивности люминесценции соответственно в присутствии и в отсутствие жидкости. Для всех жидкостей в области 0,6—0,73μ C не зависит от $\lambda_в$ и близко к единице. При $\lambda_в < 0,6\mu$ C остается постоянной для всех жидкостей, кроме воды, которая дает резко выраженный обратимый эффект уменьшения люминесценции с уменьшением $\lambda_в$: C при $\lambda_в = 0,43$ μ в 3—5 раз меньше C при $\lambda_в = 0,6$ μ. Смеси воды со спиртом или ацетоном дают промежуточные значения C. Из зависимости C от $\lambda_в$ и ранее найденной зависимости k от $\lambda_в$ (Лашкарев В. Е., Косоногова К. М., Ж. эксперим. и теор. физики, 1948, **18**, 962) вычислено, что диффузионная длина экситона равна $\sim 10^{-4}$ *см*. Ч. М.

18608. Термолюминесценция и флуоресценция щелочногалоидных кристаллов, возбужденных мягкими рентгеновскими лучами. Келлер, Клеммонс (Thermoluminescence and fluorescence in alkali halide crystals induced by soft X-ray. Keller Seymour P., Clemmons Jackson J.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 586—587 (англ.)

1. Термолюминесценция. Оптич. монокристаллы фирмы Harshaw облучались при комнатной т-ре рентгеновскими лучами с энергией 1—7 *кэв* и для снятия кривых термовысвечивания нагревались со скоростью 0,8 град/сек до 400°. Излучение регистрировалось фотоумножителем RCA 1P21. На кривой термовысвечивания для LiF имеются пики при 155, 240 (главный) и 310°. Кристаллы NaCl окрашиваются рентгеновскими лучами в коричневый цвет, который исчезает после нагревания. При энергии рентгеновских квантов 1—4 *кэв* на кривой имеются 2 пика — при 200 и 280° (главный), при энергии >4 *кэв* появляется пик при 115°. В случае KCl при энергии 1—4 *кэв* термовысвечивания люминесценция отсутствует, а при более высоких энергиях получена небольшая кривая с пиком при 140°. Облучение создает пурпурную окраску, исчезающую при нагревании. Кристалл CsBr дает пик при 110°. Кристаллы NaJ, KF, KBr, KJ и RbBr не обнаруживают термолюминесценции, что приписано гигроскопичности кристаллов и образованию на их поверхности полупрозрачного слоя. С увеличением энергии рентгеновских квантов яркость свечения во всех случаях возрастает. При возбуждении LiF и NaCl γ-лучами Co^{60} с энергией 1,6 *Мэв* кривые повышаются и пики смещаются в сторону более низких т-р. 2. Флуоресценция. Кристаллы возбуждались в тех же условиях. LiF, NaCl и KBr дают бледноголубое свечение, NaJ и KJ — пурпурное, CsBr — яркоголубое. Яркость свечения при том же напряжении на рентгеновской трубке убывает в ряду CsBr, NaJ, KBr, KJ, LiF, NaCl. Между термолюминесценцией и флуоресценцией не наблюдается видимой связи. Высказано предположение, что флуоресценция представляет собой низкотемпературную термолюминесценцию. Ч. М.

18609. К теории термического высвечивания. Лущик Ч. Б., Докл. АН СССР, 1955, **101,** № 4, 641—644

Для случая, когда вероятность повторных локализаций электронов на центрах захвата мала по сравнению с вероятностью их рекомбинации с ионизованными центрами свечения, рассчитаны интересные для экспериментатора величины: дисперсия D, разрешающая способность R и светосила P метода термовысвечивания. По определению $D = dT_m/dE_T$ характеризует интервал между максимумами пиков термовысвечивания T_m при определенной разности тепловых энергий ионизации E_T соответствующих центров захвата; $R = D/\delta$ (где δ — полуширина пиков) есть величина, обратная минимальной разрешаемой разности E_T; $P = I_m/n_0$, где I_m — интенсивность в максимуме пика, n_0 — полная светосумма, запасаемая на уровнях захвата данной глубины. Исследовано изменение этих величин по спектру и их зависимость от условий опыта. Предложены новые, упрощенные методы определения характеристик E_T и p_0, входящих в ур-ние для вероятности тепловой ионизации центров захвата $p = p_0 \exp(-E_T/kT)$. А. Х.

18610. Энергии тепловой ионизации центров окраски в щелочно-галоидных кристаллофосфорах. Лущик Ч. Б., Докл. АН СССР, 1955, **101,** № 5, 833—836

Методом кривых термовысвечивания кристаллов NaBr, KCl, KBr и KJ, активированных Cu, Ag и Tl, определены энергия тепловой ионизации E_T и множитель p_0 в ур-нии для вероятности тепловой ионизации центров окраски. Большинство пиков термовысвечивания не зависит от активатора и других примесей и соответствует тепловой ионизации центров окраски в чистых щелочногалоидных кристаллах. Связь между отдельными пиками термовысвечивания и полосами поглощения центров окраски устанавливалась путем оптич. обесцвечивания отдельных полос, что приводило к ослаблению соответствующего пика. Величины E_T и p_0 вычислялись способами, описанными ранее (см. предыдущий реф.). Для F-центров E_T равны (в *эв*): NaCl 1,03; NaBr 0,78; KCl 1,03; KBr 0,82; KJ 0,65. Значения E_T, вычисленные С. И. Пекаром (Исследования по электронной теории кристаллов. Гостехиздат, 1951), плохо согласуются с эксперим. данными; рассмотрены причины расхождения. Ч. М.

18611. Термолюминесценция щелочногалоидных фосфоров. Бос (Thermoluminescence of alkali halide phosphors. Bose H. N.) Proc. Phys. Soc., 1955, **B68,** № 4, 249—252 (англ.)

Исследована термолюминесценция NaCl, NaCl-Tl (2,5%), KCl и KCl-Tl (2,5%) после возбуждения

до насыщения пучком электронов с энергией 10 *кэв* при т-ре жидкого кислорода. Скорость нагрева 5—6 град/сек. Кривая термовысвечивания NaCl состоит из пиков при 165, 240 и 650°К с излучением в синей и УФ-областях. При введении Tl первые два пика почти не изменяются, а вместо 3-го появляются пики при 375 и 420°К. Термолюминесценция KCl состоит из интенсивного пика при 205°К и слабых пиков при 120, 285 и ~620°К. Кривая для KCl-Tl состоит из пиков при 185, 230, 305 и 390°К, причем последние два дают значительное излучение в УФ-области. Механич. смесь NaCl-TlCl дает кривую, аналогичную кривой для NaCl, а смесь KCl-TlCl— кривую, аналогичную KCl-Tl. Спектры свечения исследованных фосфо́ров лежат в видимой и УФ-областях, но свечение отдельных пиков термолюминесценции различается по спектральному составу. Это указывает, что электронам, находящимся на уровнях прилипания разной глубины и освобождаемым при разных т-рах, отвечают разные переходы. Энергия, запасаемая на уровнях прилипания, является функцией т-ры возбуждения. При более высоких т-рах запасается меньше энергии, особенно на мелких уровнях. Запасаемая энергия также зависит от интенсивности и длительности электронного возбуждения, так что самые глубокие уровни заполняются только после 2—5 мин. возбуждения. Б. Г.

18612. Затухание люминесценции цинксульфидных фосфо́ров, активированных серебром, после возбуждения отдельными α-частицами и электронами. **Смидт** (Das Abklingen der Lumineszenz silberaktivierter Zinksulfid-Phosphore nach Anregung durch einzelne α-Teilchen und Elektronen. Smidt Dieter), Ann. Physik, 1955, **15**, № 5—6, 325—336 (нем.)

Получены кривые затухания сцинтилляций порошкообразных и монокристаллич. фосфо́ров ZnS-Ag, возбужденных одиночными α-частицами и электронами, и определены характеристики затухания. Свечение затухает по гиперболич. закону с характеристиками, близкими для затухания при оптич. возбуждении. Установлена эмпирич. зависимость между конц-ией активатора и постоянной затухания. Предложен механизм диффузии дырок и электронов, созданных возбужденными частицами. Ч. М.

18613. К вопросу о состоянии активатора меди в цинк-сульфидных люминофорах. Черепнев А. А., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **28**, № 4, 458—462

ZnS-фосфо́ры получены при т-ре<600°. При прогреве ZnS с Cu (10^{-4} *г/г*) и NaCl (5%) при 350° в течение 30 час. появляется слабое оранжево-желтое свечение, яркость которого возрастает при повышении т-ры прогрева до 400°. При увеличении длительности прогрева цвет свечения переходит в желто-зеленый и появляется послесвечение. При плавне H_3BO_3 процессы протекают медленнее и слабее. Приготовлены образцы ZnS с 5% Cu, исходя из Cu_2Cl_2 и $CuCl_2$. Образец с Cu^+, полученный прокалкой при 400° в течение 30 мин. дает более яркое красное свечение, чем образец с Cu^{2+}. При 500° Cu^+ дает желто-зеленую, а Cu^{2+} желтую люминесценцию. При т-ре прокалки >600° люминесценция исчезает. Фосфо́р ZnS-Cu с зеленой люминесценцией, полученный с плавнем-хлоридом, при прогреве с H_3BO_3 при 1100° обнаруживает голубую флуоресценцию. Фосфо́р ZnS-Cu (с H_3BO_3) с голубой люминесценцией, после прогрева с NH_4Cl при 500° или с NaCl при 600° дает зеленое свечение. При вторичной прокалке ZnS-Zn фосфо́ров с Cu (10^{-4}—10^{-5} *г/г*) плавень NaCl всегда приводит к зеленому свечению, а плавень H_3BO_3 — к зеленому при малых содержаниях Cu и к синему при больших. Автор предполагает, что зеленое свечение обусловлено атомарно-дисперсной Cu. При укрупнении частичек Cu до колл. размеров ее люминесцентные свойства исчезают. Оранжевая люминесценция приписана Cu_2S или двойным сульфидам Zn и Cu. Ч. М.

18614. Теория свечения фосфо́ров-усилителей света. Вильямс (Theoretical basis for light-amplifying phosphors. Williams Ferd E.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 547—548 (англ.)

Усиление света люминесценции в случае фосфо́ра, возбужденного УФ-лучами, при добавочном возбуждении его электрич. полем, объяснено ускорением и размножением носителей заряда, образующихся при фотовозбуждении. Ускоренные полем носители заряда либо имеют достаточно высокую кинетич. энергию для многократного возбуждения активных центров, либо образуют лавины, так что достигается возбуждение многих активных центров на один поглощенный фотон. Другой возможный механизм усиления света фосфо́ра состоит в том, что при наложении поля в фосфо́р вводятся неосновные носители заряда знака, обратного знаку носителей, образующихся при фотовозбуждении. Эти заряды попадают на уровни активатора, ионизуя их при этом. Число рекомбинаций увеличивается, и это приводит к увеличению интенсивности люминесценции. Эксперим. данные по усилению света тонкими пленками фосфо́ра ZnS-(Mn, Cl) находятся в согласии с теорией многократного возбуждения активных центров ускоренными носителями заряда. Б. Г.

18615. Затухание послесвечения фосфо́ров, в которых активные центры и ловушки образуются одной и той же примесью в различных валентных состояниях. Леговец (Decay of phosphorescence with activators and traps arising from the same impurity in different valency states. Lehovec Kurt), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 3, 219—222 (англ.)

Проведен математич. анализ затухания послесвечения фосфо́ров для случая, когда активирующая примесь (*A*) присутствует в трех находящихся в равновесии валентных состояниях: как ионизованный центр (A^{2+}); как невозбужденный центр (A^+), представляющий свободную электронную ловушку; как заполненная ловушка ($A^x_\blacktriangle$); центры связаны равенствами: $A^+ \rightarrow A^{2+} + e$; $A^+ + e \rightarrow A^x$. Предполагается, что в кристалле имеются также центры с отрицательным зарядом (*B*), не принимающие участия в электронных переходах. Выведены ур-ния затухания для случая ничтожной конц-ии свободных электронов по сравнению с конц-ией электронов в ловушках. При этом, если $A > B$ или $B > A$, получается экспоненциальное затухание; если $B = A$, получается затухание по гиперболе второго порядка. Указано, что, хотя выведенные ур-ния хорошо описывают затухание ZnS-фосфо́ров, это не служит доказательством правильности модели, так как ур-ния содержат большое число произвольных постоянных. Б. Г.

18616. Определение коэффициента поглощения порошкообразных фосфо́ров. Антонов-Романовский (Poralakú lumineszhálá anyagok abszorpciós tényezőjének meghatározása Antonov-Romanovszkij V. V.), Magyar fiz. folyóirat, 1955, **3**, № 1, 87—102 (венг.)

См. **РЖХим**, 1954, 47770.

18617. Фотодиэлектрический эффект. Ру (L'effet photodiélectrique. Roux Jean), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 3, 176—188 (франц.)

Обзор. Библ. 60 назв. А. Л.

18618. Химия дефектов кристаллической решетки. Ромер (La chimie des défauts de réseau. Rohmer Raymond), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 2, 159—167 (франц.)

Обзор. Рассмотрены вопросы: физ. дефекты решетки (дефекты по Френкелю и Шоттки, нестехиометрич. би-

XUM

нарные кристаллы); хим. дефекты (твердые р-ры в простых в-вах, ионных и полупроводниковых кристаллах); энергетическая схема дефектов, методы исследования дефектов, особенно методы определения уровней энергии из поглощения в области радиоволн; роль дефектов в физ. и хим. явлениях. А. Х.

18619. **Фотопроводимость кремния в далекой инфракрасной области при низких температурах.** Роллин, Симмонс (Long wavelength infrared photoconductivity of silicon at low temperatures. Rollin B. V., Simmons E. L.), Proc. Phys. Soc., 1953, **B66**, № 3, 162—168 (англ.)

Цель работы — обнаружить фотопроводимость Si, обусловленную ионизацией примесей длинноволновым ИК-излучением, неспособным возбудить переходы между заполненной зоной и зоной проводимости. См. также РЖФиз, 1954, 6266. С. Ц.

18620. **О полупроводниковых свойствах фосфида галлия.** Фольберт, Освальд (Über die Halbleitereigenschaften von Galliumphosphid. Folberth O. G., Oswald F.), Z. Naturforsch., 1954, **9a**, № 12, 1050—1051 (нем.)

Кристаллы фосфида галлия получали сплавлением Ga и P и медленным охлаждением расплава. Исследовано пропускание света пластинками толщиной 0,1—1,0 *мм* в спектральной области 0,5—15 μ при т-рах 100—500°K. По границе поглощения света определена ширина запрещенной зоны полупроводника ΔE; ее температурная зависимость описывается эмпирич. ф-лой: $\Delta E = 2{,}4-5{,}5\cdot10^{-4}\ T$ *эв*. Измерен коэфф. отражения света и вычислены коэфф. поглощения и показатель преломления n в области 0,5—2,0 μ. Результаты представлены графически. Показатель преломления в этой области убывает от ~3,5 до 2,9. Измерения на призме показывают, что в области 0,51—0,77 *м*μ $n_D = 3{,}37$. Коэфф. поглощения имеет миним. значение при 1 μ, а затем снова возрастает в сторону длинных волн. Образцы обладают *p*-проводимостью, а с примесью S — *n*-проводимостью. С. П.

18621. **Прецизионные измерения эффекта Холла в NaCl и в фотопроводящем PbTe.** Леви (Sensitive Hall measurements on NaCl and on photoconductive PbTe. Levy John L.), Phys. Rev., 1953, **92**, ser. 2, № 2, 215—218 (англ.)

Сделана попытка измерения эффекта Холла для ионной проводимости в NaCl при т-рах 650—800°. Несмотря на применение спец. высокочувствительной аппаратуры, эффект не обнаружен и установлена лишь его верхняя граница, определяемая чувствительностью установки. Верхняя граница холловской подвижности (ХП) ионов в NaCl равна ~10^{-3} *см²/в сек*. Исходя из того, что электроны должны обладать значительно большей подвижностью, автор заключает, что вплоть до т-ры плавления NaCl является ионным проводником. Измерен эффект Холла в фотопроводящих пленках PbTe, полученных испарением. ХП при комнатных т-рах имеет порядок 1 *см²/в сек*, если полупроводник обладает фотопроводимостью при низких т-рах. Знак постоянной Холла совпадает со знаком термо-э. д. с.: он положителен при избытке Te и отрицателен при избытке Pb. При т-ре жидкого воздуха ХП порядка 0,1 *см²/в сек* как при освещении пленки, так и без него. С. П.

18622. **Электропроводность таблеток NaCl и KBr.** Борош, Часар (Zur elektrischen Leitung der NaCl- und KBr-Pastillen. Boros J., Császár S.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1955, 5, № 1, 33—50 (нем.; резюме русс.)

Исследована зависимость электропроводности таблеток NaCl и KBr от т-ры в интервале 300—780°. Таблетки получали способом, описанным ранее (Gyulai Z., Tomka P., Z. Phys., 1949, **125**, 505), путем прессования мелкокристаллич. порошка при 6000—10000 *кГ/см²* (NaCl) или 1000—3000 *кГ/см²* (KBr). Таблетки NaCl прессовали при 20 или 100° и часть из них отжигали при 600°. Для каждого из образцов зависимость $\lg\sigma = f(1/T)$ изображается ломаной линией, содержащей от 2 до 4 прямолинейных участков, наклон которых возрастает с т-рой. Из величины наклонов вычислены энергии активации E и постоянные A в ур-нии $\sigma = A\exp(-E/RT)$. Каждое значение E и соответствующее ему значение A встречаются бо́льшее или ме́ньшее число раз среди исследованных образцов. Так, напр., $E = 2{,}64-2{,}68$ *эв*, соответствующая максимуму поглощения F-центров в NaCl, встречается у 10 среди 19 исследованных образцов NaCl, а $E = 1{,}96-1{,}98$ *эв*, соответствующая максимуму поглощения F-центров в KCl, встречается 7 раз среди 11 исследованных образцов KCl. Наблюдались следующие значения E: для NaCl 0,96; 1,24, 1,32; 1,50—1,55; 1,63—1,73; 1,77, 1,78; 1,93—1,96; 2,03; 2,20—2,37; 2,64—2,68; 2,92, 2,98; 3,41, 3,42; 3,60, 3,61, 3,67; 3,97; 5,58, для KCl: 1,13, 1,24; 1,31, 1,35, 1,41; 1,50, 1,61, 1,65; 1,88, 1,93; 1,96—1,98; 2,19, 2,20, 2,28; 2,36, 2,37, 2,54, 2,64; 3,02; 3,54, 3,68; 3,84, 3,88; 4,15, 4,27; 5,15. Сравнение с литературными данными показывает, что большинство из этих значений E совпадает с E, полученными из спектров поглощения, фотопроводимости и проводимости окрашенных кристаллов. На этом основании сделан вывод, что электронная составляющая весьма велика в области собственной проводимости прессованных порошков. Этот вывод подтверждается наличием эффекта Холла у кристаллов NaCl при 750° (см. предыдущий реф.). Ч. М.

18623. **Электропроводность окиси кадмия при низких температурах.** Бастин, Райт (The electrical conductivity of cadmium oxide at low temperatures. Bastin J. A., Wright R. W.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 4, 312—315 (англ.)

Проводимость образцов CdO, полученных спеканием спрессованного порошка CdO при 1000°K, измерена в интервале 1—250° K. Результаты измерения совместно с результатами аналогичных измерений Райта (Wright R. W., Proc. Phys. Soc., 1951, **A64**, 350) в интервале 100—700°K сравниваются с теор. ур-нием для проводимости ионных кристаллов (РЖХим, 1955, 20672) и таким способом вычисляются число свободных электронов и характеристич. т-ра каждого образца. Сопротивление при 0°K рассматривается в связи с рассеянием на примесях и сопротивлением границ раздела кристаллитов. Ч. М.

18624. **Свойства германия с примесью никеля.** Тайлер, Ньюман, Вудбери (Properties of germanium doped with nickel. Tyler W. W., Newman R., Woodbury H. H.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 461—465 (англ.)

На основании результатов измерения температурной зависимости электросопротивления *p*- и *n*-кристаллов Ge с примесью Ni сделан вывод, что Ni создает в Ge два акцепторных уровня, расположенных на 0,22±±0,01 *эв* выше валентной зоны в *p*-Ge и на 0,30±±0,02 *эв* ниже зоны проводимости в *n*-Ge. Энергии ионизации, полученные из положения порога примесной фотопроводимости в ИК-области спектра при 77°K, согласуются с найденными из электрич. измерений. Коэфф. распределения Ni в Ge равен ~$2{,}3\cdot10^{-6}$. Ч. М.

18625. **Электрические свойства антимонида галлия.** Детуайлер (Electrical properties of gallium antimonide. Detwiler D. P.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 6, 1575—1578 (англ.)

Образцы GaSb получали прямым взаимодействием компонентов, очищенных зонной плавкой. Эти образцы обладали *p*-проводимостью. Образцы с *n*-проводимостью

и с p-n-переходами получали добавлением Tl. Измерена проводимость σ и постоянная Холла различных образцов в интервале от —196 до 650°. Миним. σ при комнатной т-ре равна 12 *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. Ширина запрещенной зоны равна 0,78 *эв* при —196°. Подвижность μ электронов, определенная на образцах n-типа, в несколько раз больше μ дырок. Для тех и других в области рассеяния на тепловых колебаниях решетки $\mu \propto T^{-3/2}$. Ч. М.

18626. О влиянии примесей на механизм электропроводности AlSb. Регель А. Р., Соминский М. С., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 4, 768—770

AlSb получали сплавлением Al (99,999%) и Sb (марка Cyo) в вакууме. Механизм проводимости определяли по знаку термо-э. д. с. Исходные образцы обладали дырочной проводимостью. Примеси вводили в расплав в кол-вах, обеспечивающих насыщение твердого AlSb примесью. Примесь Ge не меняет знака носителей, примеси Sn, Pb, As, Bi, Se и Te сообщают AlSb электронную проводимость. Предложено объяснение наблюдаемого влияния примесей. Ge весьма слабо растворим в AlSb. Sn и Pb (с максим. валентностью 4) замещают 3-валентный Al; Se и Te оказывают такое же действие, замещая Sb. Атомы As и Bi замещают Sb, но их влияние обусловлено не различием максим. валентности, так как она у всех трех атомов равна 5, а различиями радиусов атомов, что приводит к искажениям решетки и изменению растворимости других примесей. Ч. М.

18627. Действие ионной бомбардировки на германий. Кассинс (Effects produced by the ionic bombardment of germanium. Cussins W. D.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 4, 213—222 (англ.)

Монокристаллы чистого Ge и образцы поликристаллич. Ge с различными кол-вами примесей бомбардировали положительными ионами H, B, C, N, O, Al, Ar, Cu, Zn, Ge Ag и Sb с энергиями 5—90 *кэв*. Измерялось влияние бомбардировки на диодные характеристики Ge. Во всех случаях максим. изменение свойств Ge вызывается дозой, эквивалентной ~6 μ *кюри/см*^{2}, и не зависит от содержания примесей и природы падающего иона (исключая B и Al). Ионы с энергией <20 *кэв* не влияют на свойства Ge. Наблюдаемые эффекты объясняются тем, что в результате бомбардировки на поверхности Ge p- и n-типов образуется слой p-типа, толщина которого пропорциональна энергии падающих ионов. Рассмотрены возможные механизмы образования слоя p-типа. Ч. М.

18628. Затухание ультразвука, обусловленное взаимодействием электронов с решеткой в нормальных проводящих металлах. Мэзон (Ultrasonic attenuation due to lattice-electron interaction in normal conducting metals. Mason W. P.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 2, 557—558 (англ.)

Заметный рост затухания A ультразвука в металле при низких т-рах и отсутствие этого роста в сверхпроводящем состоянии (РЖФиз, 1955, 11264) указывают, что при низких т-рах затухание обусловлено взаимодействием электронов с колебаниями решетки. Последнее можно учесть феноменологически, если приписать электронному газу вязкость и характеризовать ее коэффициентами «первой» и «второй» вязкости η и χ. В вязком электронном газе для продольных и поперечных волн соответственно: $A_l = (2\pi^2 f^2 / \rho v_l^3) \times (4\eta / 3 + \chi)$; $A_s = (2\pi^2 f^2 / \rho v_s^3)\eta$, где f и v — частота и скорость волны, ρ — плотность кристалла. На основе данных Бёммеля найдены η и χ, равные при 1,5° K в Pb и Sn соответственно (в пуазах): η 0,787 и 0,314, χ 0,05 и 0,03. С другой стороны, на основе зоммерфельдовской теории вычислен η электронного газа, а отсюда, полагая, что вторая вязкость $\chi = 0$, рассчитываются A_l и A_s и сравниваются с экспериментом. Хорошее согласие с данными Бёммеля получается вплоть до ~10°K, если принять, что отношение числа свободных электронов к числу атомов равно в Pb 0,75, а в Sn 0,3. Ш. К.

18629. Электросопротивление разбавленных сплавов на основе меди при очень низких температурах. Уайт (The electrical resistance of dilute copper alloys at very low temperatures. White Guy K.), Canad. J. Phys., 1955, **33**, № 3-4, 119—124 (англ.)

Электросопротивление R меди, содержащей примеси некоторых элементов, имеет минимум при низких т-рах (10—20°K). Цель работы — установить, продолжает ли R возрастать ниже точки минимума вплоть до самых низких достижимых т-р или имеет место насыщение. С помощью спец. криостата с адиабатич. размагничиванием парамагнитных солей измерено R образцов Cu + 0,056% Fe и Cu + 0,007% Sn вплоть до ~0,05°K. Возрастание R ниже 2—3° K очень мало́, а ниже 1° K с точностью до погрешностей измерений (~0,2%) R не изменяется. Ш. К.

18630. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости алмаза. Нарасимхан (Temperature dependence of the dielectric constant of diamond. Narasimhan P. T.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 5, 315—318 (англ.)

Описан метод измерения температурной зависимости диэлектрич. проницаемости ε. В интервале 50—200° температурный коэф. ε для алмаза равен $\varepsilon^{-1} d\varepsilon / dT = +1 \cdot 10^{-5}$. Величина и знак температурного коэфф., вычисленные теоретически из соотношения Максвелла и теории Крамерса — Гейзенберга, отлично согласуются с эксперим. данными. Ч. М.

18631. Новая группа сегнетоэлектриков. Холден, Маттайс, Мерз, Ремейка (New class of ferroelectrics. Holden A. N., Matthias B. T., Merz W. J., Remeika J. P.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 546 (англ.)

Гексагидрат двойного сульфата алюминия и гуанидина $(CN_3H_6)Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (I) обладает сегнетоэлектрич. свойствами в интервале от т-ры, при которой I уже мало устойчив (~200°), до т-ры жидкого азота (ниже не измерено). I принадлежит к тригональной сингонии и пространственной группе $C_{3v}(2)$ — $P31m$, элементарная ячейка содержит 3 молекулы. I обладает совершенной спайностью в базисной плоскости; направление спонтанной поляризации совпадает с тригональной осью. Сегнетоэлектрический эффект обычно не наблюдается, если электроды накладываются на естественные грани, для его наблюдения следует обнажить новые грани путем сошлифовки или, лучше, скалывания. При комнатной т-ре поляризация насыщения равна ~0,35 μ *к/см*^{2}, а коэрцитивное поле лежит между 1200 и 1500 *в/см* при 60 *гц*. Эти величины возрастают при падении т-ры. Диэлектрич. проницаемость в направлении оси равна ~15, а перпендикулярно оси 5. Такими же свойствами обладают изоморфные с I в-ва, в которых H_2O замещена на D_2O, Al^{3+} — на Ga^{3+} или Cr^{3+}, а SO_4 — на $(SeO_4)^{2-}$. Ч. М.

18632. Введение в физику сегнетоэлектричества. Гренихер (Einführung in die Physik der Ferroelektrizität. Gränicher H.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1954, **20**, № 2, 44—48 (нем.)

Обзор. Рассмотрены физ.-хим. свойства сегнетовой соли, первичного фосфата K и кристаллов со структурой перовскита ($BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$, $KNbO_3$, $KTaO_3$). Обсуждены вопросы технич. использования сегнетоэлектриков. Библ. 42 назв. Часть I см. РЖФиз, 1956, 1138 Р. О.

18633. Исправление к статье «Магнитные запорные слои в германии». Вейсхар, Велькер (Beri

chtigung. Weißhaar E., Welker H.). Z. Naturforsch., 1954, 9a, № 2, 184 (нем.)
К РЖХим, 1954, 39234.

18634. Сверхпроводимость урана. Килпатрик, Хаммел, Мапотер (Superconductivity of uranium. Kilpatrick John E., Hammel Edward F., Mapother Dillon), Phys. Rev., 1955, **97,** № 6, 1634—1635 (англ.)

На трех образцах U, содержащих различные кол-ва примесей S, C, O_2, Si и Fe ($\sim 5{,}10^{-2}$—$10^{-3}\%$), обнаружена сверхпроводимость. Интервал перехода в сверхпроводящее состояние широк (0,2—0,3°K), а его центр тяжести лежит при 0,77°K для двух образцов и при 0,80°K для третьего. Ч. М.

18635. Некоторые данные по сверхпроводимости. Гортер (Some facts about superconductivity. Gorter C. J.), Physica, 1953, **19,** № 9, 745—754 (англ.)

Обзор основных данных по сверхпроводимости. Отмечена аналогия между сверхпроводимостью и ферромагнетизмом. Ю. К.

18636. Термо-электродвижущая сила германия при низких температурах. Мусер, Вудс (Thermoelectric power of germanium at low temperatures. Mooser E., Woods S. B.), Phys. Rev., 1955, **97,** № 6, 1721—1722 (англ.)

Повторены (РЖХим, 1955, 45397; РЖФиз, 1955, 22182, 24915) измерения термо-э. д. с. Ge при т-рах 3—150°K на более чистых *n*- и *p*-образцах поликристаллич. Ge (сопротивление *p*-образца ~ 30 *ом·см* при 295°K и *n*-образца ~ 50 *ом·см* при той же т-ре). Термо-э. д. с. измерялась электрометрически. Данные при высоких т-рах аналогичны данным цитированных работ и подтверждают наличие компоненты термо-э. д. с., связанной с «увлечением» электронов фононами (Gurevich L., J. Phys. USSR, 1946, **10,** 67). При более низких т-рах в отличие от цитированных данных, в особенности в случае *n*-образца Ge термо-э. д. с. быстро убывает, что не может быть объяснено существующей теорией. Л. К.

18637. «Тонкая структура» явления сложной периодической зависимости магнитной восприимчивости металлов от поля при низких температурах. Веркин Б. И., Дмитренко И. М., Михайлов И. Ф., Докл. АН СССР, 1955, **101,** № 2, 233—236

Измерена зависимость от поля H величины разности главных уд. восприимчивостей $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ монокристаллов Mg, Zn и Be в полях 1500—20 000 *э* при т-рах $\leqslant 4{,}2$°K. У всех трех металлов обнаружена «тонкая структура» зависимости $\Delta\chi$ от H, которая заключается в том, что в функциональном представлении этой зависимости имеется несколько слагаемых вида $A_i H^{-3/2} \exp(-B_i/H) \cos(\omega_i/H - \delta_i)$. $\Delta\chi$ Mg описывается суммой двух таких слагаемых с близкими частотами ω_1 и ω_2. Это объясняется небольшой анизотропией эффективной массы электронов Mg. В Zn удалось выделить одно основное слагаемое с низкой частотой и по крайней мере два с высокими частотами, близкими между собой. Предположено, что в данном случае низко- и высокочастотная компоненты соответствуют различным ветвям энергетич. спектра квазичастиц, ответственных за магнитные свойства Zn. В Be обнаружена «сверхтонкая структура» зависимости $\Delta\chi$ от H. При 1,45°*K*, кроме нескольких основных низкочастотных слагаемых, появляется слагаемое с чрезвычайно высокой частотой. По мнению авторов, оно соответствует той ветви квазичастиц, которая определяет гальваномагнитные свойства Be. Ш. К.

18638. Точное определение магнитной анизотропии гидратов солей некоторых элементов группы железа. Датта (Accurate determination of the magnetic anisotropies of the hydrated salts of some elements of the iron group. Datta Sunilkumar), Indian J. Phys., 1954, **28,** № 5, 239—249 (англ.)

Измерение магнитной анизотропии гидратов солей элементов группы железа предпринято с целью эксперим. проверки теории магнитной анизотропии парамагнитных кристаллов (Van Vleck J. H., Theory of electric and magnetic susceptibilities, 1932; Phys. Rev., 1932, **41,** 208; J. Chem. Phys., 1939, **7,** 61). В работе существенно улучшена методика измерений, особенно методика измерения напряженности магнитного поля. Измерения напряженности поля проводились независимо обычным баллистич. методом и электродинамич. методом, основанным на пропускании точно измеренной силы тока (~ 100 *μа*) через катушку, подвешенную в магнитном поле, и определении угла поворота ее. Результаты измерений анизотропии $K_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Tl_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $K_2Ni(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Ni(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Rb_2Ni(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Tl_2Ni(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Cs_2Ni(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $NiSeO_4 \cdot 6H_2O$, $K_2Ni(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Ni(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Rb_2Ni(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Tl_2Ni(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Cs_2Ni(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$, $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$, $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Rb_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Tl_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Cs_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $K_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Rb_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Tl_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $K_2CuCl_4 \cdot zH_2O$, $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$, $Rb_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ и $(NH_4)_2CuBr_4 \cdot 2H_2O$ показали, что найденные значения сильно отличаются от значений, полученных ранее (Krishnan K. S. и др., Philos. Trans. Roy. Soc., 1933, **A232,** 99). Автор указывает на возможность точного определения напряженности однородного горизонтального магнитного поля путем применения кристалла с точно известной анизотропией. В. И.

18639. Об энергии магнитной анизотропии FeF_2. Ниира, Огути (On the magnetic anisotropy energy of FeF_2. Niira Kazuo, Oguchi Takehiko), Progr. Theoret. Phys., 1954, **11,** № 4-5, 425—436 (англ.)

Для объяснения природы магнитной анизотропии в-в типа FeF_2 и CoF_2 (РЖХим, 1954, 23170) авторы предположили наличие сильного спин-орбитального и спин-спинового взаимодействия в ионах под влиянием анизотропного кристаллич. поля. Методом, близким к изложенному ранее (РЖХим, 1955, 7105), полагая спин-спиновое и спин-орбитальное взаимодействия в ионе Fe^{2+} малым возмущением основного энергетич. состояния, они рассчитали энергию анизотропии FeF_2, вычисляя энергию возмущения второго порядка. В качестве основного состояния выбиралось состояние $5D$ свободного иона Fe^{2+} и предполагалось, что ион Fe^{2+} сохраняет это состояние и в кристалле, причем сам кристалл FeF_2 рассматривался как совершенный ионный кристалл. Потенциал кристаллич. поля, действующего на выбранный ион со стороны окружающих ионов, записывался в виде $V = A(2z^2 - x^2 - y^2) + Bxy$, где x, y, z — декартовы координаты иона, а постоянные A и B определяются из сравнения опытных значений *g*-фактора со значениями, вычисленными на основе развиваемой теории. Полученное теоретич. значение энергии магнитной анизотропии FeF_2 равно 7,6 $(M/M_0)^2$ *см*$^{-1}$ на ион. В указанных предположениях вычисленное значение довольно хорошо согласуется с эксперим. значением (см. первую ссылку). А. П.

18640. Косвенное обменное взаимодействие ядерных магнитных моментов с участием электронов проводимости. Рудерман, Киттел (Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. Ruderman M. A., Kittel C.), Phys. Rev., 1954, **96,** № 1, 99—102 (англ.)

ХИМ

Теоретически исследовано косвенное обменное взаимодействие между ядерными спиновыми магнитными моментами металлов, обусловленное сверхтонким взаимодействием с электронами проводимости. Показано, что исследуемое взаимодействие сужает линии ядерного спинового резонанса в металлах, состоящих из одного лишь изотопа, и уширяет их в смесях изотопов. Качественно объяснена большая ширина резонансных линий в металлич. Ag, представляющем собой смесь Ag^{107} и Ag^{109} в приблизительно равных конц-иях. Ш. К.

18641. Антиферромагнетизм. Лидиард (Antiferromagnetism. Lidiard A. B.), Repts. Progr. Phys., 1954, **17**, 241—204 (англ.)

Обзор. Библ. 136 назв. Ш. К.

18642. Сферическая модель антиферромагнетика. Гурари, Харт (Spherical model of an antiferromagnet. Gourary Barry S., Hart Robert W.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 3, 676—686 (англ.)

В качестве модели антиферромагнетика рассмотрена куб. объемноцентрированная решетка, состоящая из N спинов с изотропным антиферромагнитным взаимодействием между ближайшими соседями и следующими ближайщими соседями. Решетка рассматривается как состоящая из двух вставленных друг в друга эквивалентных куб. магнитных подрешеток A и B, каждая из которых состоит, в свою очередь, из двух гранецентрированных подрешеток A_1 и A_2, B_1 и B_2. Термодинамич. свойства антифферромагнетика в бесконечно малом магнитном поле исследуются в приближении сферич. модели (Berlin T. H., Kac M., Phys., Rev., 1952, 86, 821), в которой сумма квадратов спиновых операторов $\hat{S}_j$ $(j = 1, 2 \ldots N)$ заменяется c-числом по ф-ле: $\Sigma\hat{S}_j^2 = NS(S+1)$. Найдено что в антиферромагнетике возможны, вообще говоря, два фазовых превращения. Одно из них — обычное превращение из парамагнитного состояния в антиферромагнитное. В зависимости от величины отношения $I' : I$ обменных интегралов между следующими ближайшими соседями (I') и ближайшими соседями (I) возможны два типа антиферромагнитного порядка. В одном случае A и B намагничены навстречу друг другу, в другом намагниченность A (в целом), а также B (в целом) равна нулю вследствие того, что A_1 и A_2, как B_1 и B_2, намагничены антипараллельно. Если $I' : I$ зависит от уд. объема и проходит через крит значение, то возможно и второе превращение (первого рода) от одного антиферромагнитного порядка к другому. Вычислена восприимчивость антиферромагнетика, которая соответствует $\chi_\perp$ в теории «молекулярного поля». Полученные результаты качественно согласуются как с эксперим. данными, так и с выводами теории «молекулярного поля». Ш. К.

18643. Молекулярное поле в сферической модели. Лакс (Molecular field in the spherical model. Lax Melvin), Phys. Rev., 1955, **97**, № 3, 629—640 (англ.)

На основе сферич. модели (Berlin T. H., Kac M., Phys. Rev., 1952, 86, 821) вычислено эффективное вейссово молекулярное поле в ферромагнитных и антиферромагнитных кристаллах. В первых оно имеет вид $H + W(T) M$, где H — внешнее магнитное поле, M — намагниченность, а $W(T)$ — так называемая постоянная Вейсса. $W(T)$ ниже точки Кюри T_K постоянна, а выше T_K — медленно возрастает с т-рой. В соответствии с этим восприимчивость следует закону Кюри — Вейсса лишь асимптотически — в предельном случае высоких т-р. Выражение для молекулярного поля в антиферромагнетике содержит дополнительный член, который пропорционален степени антиферромагнитного порядка и имеет противоположные знаки в различных подрешетках. Для трех куб. структур, простой, объемно- и гранецентрированной, вычислены T_K и константа θ закона Кюри — Вейсса. В ферромагнетиках $\theta > T_K$. Ш. К.

18644. Взаимодействие спиновых волн с электронами проводимости в ферромагнитных металлах. Эйбрахамс (Interaction between spin waves and conduction electrons in ferromagnetic metals. Abrahams Elihu), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 387—390 (англ.)

С целью выяснения механизма, определяющего ширину линий ферромагнитного резонанса в металлах, вычислено время релаксации τ_1 для взаимодействия между спиновыми волнами и токами электронов проводимости, а также время релаксации τ_2 для взаимодействия между спиновыми волнами и спинами электронов проводимости. $\tau_1 \ll \tau_2$, поэтому лишь первый механизм может играть существенную роль. Напр., в Ni при 4—300 °K $\tau_1 \approx 10^{-8} - 10^{-7}$ сек., а $\tau_2 \approx 10^{-3} - 10^{-4}$ сек. Но τ_1 слишком велико (а соответствующее взаимодействие слишком мало) для объяснения эксперим. значений ширины линий ферромагнитного резонанса, которым отвечают времена релаксации порядка $10^{-9} - 10^{-10}$ сек. Ш. К.

18645. Термомагнитный эффект в монокристаллах никеля. Миата, Фунатогава (Magneto-thermoelectric powers of nickel single crystals. Miyata Nahonori, Funatogawa Zenya), J. Phys. Soc. Japan, 1954, **9**, № 6, 967—973 (англ.)

Термомагнитный эффект в монокристаллах Ni измерялся в интервале от т-ры жидкого воздуха до т-ры Кюри. Показано, что изменение термо-э. д. с. в магнитном поле E_m положительно во всей исследованной области т-р и имеет максим. значение при комнатной т-ре. Исключение составляет область вблизи т-ры Кюри, где E_m отрицательно, что, по мнению авторов, объясняется влиянием истинного намагничивания. В. И.

18646. О росте «зародышевых» трещин, обусловливающих хрупкую прочность тел. Пинес Б. Я., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 8, 1399—1404

Выведена ф-ла для «долговечности» $t - t_0$ (времени нахождения в неразорванном состоянии) образца, к которому приложено напряжение растяжения p: $t - t_0 \approx \approx (kt/Dp\delta\sqrt{\pi}) \exp(-p\delta^3\sqrt{n_0}/kT)$, где D — коэфф. самодиффузии, k — постоянная Больцмана, T — абс. т-ра, δ — межатомное расстояние, $n_0\delta^2$ — начальная площадь трещины, рост которой приводит к разрыву. При выводе учтен «предварительный» рост толщины, происходящий диффузионным путем (посредством стекания так называемых «вакансий» в трещину), и принято во внимание увеличение коэфф. самодиффузии под действием перенапряжения на краях трещины. Процесс «предварительного» роста трещины практически необратим, так как при снятии напряжения p исчезает повышенное значение D. Б. П.

18647. Рост кристаллов и пластичность. Коссель (Kristallwachstum und Plastizität. Kossel W.), Z. Naturforsch., 1953, **8a**, № 12, 815—823 (нем.)

Автор развивает теорию роста кристаллов, трактуя пластические смещения как некие перестройки решетки, простейшим типом которых является образование решетки из неупорядоченной фазы: рост кристаллов из расплава, р-ра, паров. Действия внешнего усилия на кристаллич. решетку могут вызвать процессы от простого линейного смещения кристаллич. частицы до образования зеркальносимметричной решетки (механич. двойникование) и изменения типа решетки. Собирательная кристаллизация и рекристаллизация описываются в такой схеме, как процессы вторичного роста кристаллов. Модель идеальной дислокации, исполь-

зуемая в теории упругости, становится таким образом граничным случаем пластич. скольжения. Идеальная дислокация сопоставляется с идеальным газом. Автор отмечает, что его схема является идеализацией и лишь в некоторых пределах описывает опытные данные. Теоретич. рассуждения сопоставляются с результатами киносъемки движений и деформаций в двумерной модели решетки, осуществленной по методу Брегга и Най (скопление пузырьков). Кроме того, модель сопоставляется с некоторыми эксперим. данными. Приводятся и обсуждаются снимки покоящейся дислокации, пары дислокаций противоположного знака, процесса при чистом расширении, дисимметричного расположения частиц, связанного со скачкообразным движением, характерным для реальной дислокации, и упорядочивания частиц в поликристалле при испытании его на разрыв. Делается вывод, что в-во может быть переведено в более устойчивое состояние не только термически, но и пластич. скольжением. П. К.

18648. К процессу роста кристаллов далеко от фазового равновесия. Граф (Zum Wachstumsvorgang der Kristalle fern vom Phasengleichgewicht. Graf Ludwig), Z. Naturforsch., 1953, **8a,** № 12, 824—826 (нем.)

См. РЖХим, 1955, 54539.

18649. Выращивание кристаллов со структурой типа перовскита. Кей, Майлс (Growing of perovskite-type crystals. Kay H. F., Miles J. L.), Techn. Rept. Electr. Res. Assoc., 1954, № L/T303, 11 p. (англ.)

Итоги работы по выращиванию монокристаллов со структурой типа перовскита (сегнетоэлектриков). Ставились две группы опытов: 1) выращивание кристаллов с размерами $<0,1$—1 *мм* для их рентгенографич. изучения и 2) выращивание кристаллов >1 *мм* для снятия электрич. и механич. характеристик. В выращивании больших монокристаллов не было достигнуто существенных результатов ни методом Бриджмена, ни методом Криополуса. Кристаллы $BaTiO_3$ получались при охлаждении пересыщ. р-ров BaO (или $BaCO_3$)+$+TiO_2$ в различных р-рителях. Наилучший результат получен с $BaCl_2$; пересыщ. р-р нагревался до 1000—1220° и охлаждался до 700° в течение нескольких дней. При р-рителе NaCl получаются тетрагональные кристаллы при кристаллизации $>850°$ и кубические — при т-рах $<850°$. При р-рителе K_2CO_3 — Na_2CO_3 (т-ра кристаллизации не должна превышать 900°) получаются гексагональные (при более высокой т-ре) и тетрагональные (при низкой т-ре) кристаллы. Для увеличения размеров кристаллов предполагается увеличить размер тигля и кол-во шихты. Кристаллы $CaTiO_3$ получались лучше всего при р-рителе $CaCl_2$ — $BaCl_2$ с весовыми соотношениями $CaCl_2 : BaCl_2 = 1 : 5$ и растворимое в-во: р-ритель 1 : 5. Кристаллы получались только при растворении $CaO + TiO_2$, (а не $CaTiO_3$). Кристаллы титаната Zn с размерами 0,2×0,2×0,02 *мм* были получены, но их структура не соответствовала перовскиту. Кристаллы $CdTiO_3$ наибольших размеров получались при кристаллизации из р-рителя состава 4 *г* NaCl + 2 *г* бората Na + 1 *г* Na_2CO_3. Порошок $CdTiO_3$ растворялся в нем при 800° до насыщения. Печь охлаждалась в течение 1 часа. Процесс выделения кристаллов продолжался несколько дней. Получены чистые раздельные ортогональные кристаллы размером 0,12×0,06×0,06 *мм*. Кристаллы $NaNbO_3$ наибольшего размера (1 × 1 × 1 *мм*³) получены Вудом (Wood, Acta crystallogr., 1951, **4,** 353). Попытки получить кристаллы из газовой фазы окончились неудачей. Кристаллы $LiNbO_3$ лучше всего получались при кристаллизации из расплава Li_2CO_3 + $+Nb_2O_5$ (выдержка при 1150° в течение 24 час.). Кристаллы $KNbO_3$ и $NaTaO_3$ наибольшего размера получены Маттиасом (Matthias, Phys. Rev., 1949, **75,** 1771; 1950, **79,** 885; 1951, **82,** 727). $LaGaO_3$ получался спеканием при 1400°. Трудно растворим в большинстве р-рителей; наилучший вариант $BaCl_2 : CaCl_2 : LaGaO_3 = 0,3$ *г* : $1,5^2$: 0,3 *г*. Попытки получить монокристаллы гидротермич. методом (как выращиваются, напр., кристаллы кварца (Brown, Kell, Thomas и др., Mines Mag., 1952, **29,** 858)) положит. результатов не дали; авторы считают этот метод бесперспективным. Р. О.

18650. Явления образования зародышей, возникающие при дегидратации твердых гидратов. Гарнер, Дженнингс (Nucleation phenomena arising during the dehydration of solid hydrates. Garner W. E., Jennings T. J.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A224,** № 1159, 460—471 (англ.)

Измерены скорости роста зародышей на поверхности монокристаллич. пластинок хромовых квасцов в условиях высокого вакуума с обеих сторон пластинки и вакуума с одной и давления водяных паров — с другой стороны. Скорости роста зародышей в обоих случаях одинаковы. Отсюда сделано заключение, что диффузия дефектов через кристаллич. решетку очень мала и не влияет на образование зародышей. Опыты показали, что пребывание кристаллов калиево-хромовых, и аммиачно-хромовых-квасцов, а также $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в вакууме вызывает изменения на поверхности, которые можно выявить каталитич. действием паров воды: обнаруживается большое увеличение числа зародышей. Скорость роста зародышей зависит от величины давления паров. Эти явления не наблюдаются с алюмо-калиевыми квасцами. Дегидратированный сульфат Cu дает аморфный продукт. Изменения на поверхности кристалла в вакууме связаны с потерей молекул воды. Это, по мнению авторов, вызывает нарушение решетки на поверхности. Такая решетка под действием паров воды рекристаллизуется, образуя твердые зародыши. Неравномерное появление зародышей на поверхности в вакууме и в присутствии паров воды объясняется различием дефектов поверхности. Давление пара влияет на форму зародышей. Обсуждаются аномальные энергии активации поверхностных р-ций. П. К.

18651. Топография границы раздела твердой и жидкой фазы в металлических кристаллах, растущих из расплава. Элбом, Чалмерс (The topography of solid-liquid interfaces of metal crystals growing from the melt. Elbaum C., Chalmers B.), Canad. J. Phys., 1955, **33,** № 5, 196—208 (англ.)

Описана методика удаления расплава, соприкасающегося с кристаллом. Лодочке, на верхнем уровне которой происходит кристаллизация, в момент удаления расплава придается с помощью пружины ускорение. Кристалл движется вместе с лодочкой, а расплав стекает в открывшийся при движении нижний уровень лодочки. Микроскопич. исследование границы раздела полученных таким образом кристаллов привело к открытию новой ступенчатой структуры. Образование этой структуры зависит от кристаллографич. ориентировки образца. Новая структура обнаружена у всех исследованных в работе металлов: Pb, Sn и Zn. Более детальное исследование проведено на Pb. Ступеньки образуются в процессе роста, если граница раздела составляет с плоскостями {111} или {001} угол, не превышающий некоторого критич. значения 15—20°. Ступеньки образованы плотно упакованными плоскостями {111} или {001} и имеют размеры: ширина 0,001—0,01 *мм*, высота менее 0,001 *мм*. Когда граница раздела близка к {111}- или {001}-плоскости, ступеньки переходят в широкие террасы, окружающие небольшие выступы. При изменении скорости роста в пределах 0,2—10 *мм/мин* и температурного градиента вдоль растущего образца в пределах 10—40 *град/см* никаких изменений в характере и размерах ступенчатой структуры не обнаружено. При отклонении границы раздела от положения, параллельного плоскости {001} или {111},

ХИМ

на ней образуются ступеньки с высотой порядка межатомных расстояний. В результате образования промежутков между ступеньками структура становится неустойчивой. Неустойчивость приводит к тому, что эти ступеньки собираются в группы, видимые под микроскопом. Д. Т.

18652. Экспериментальная проверка морфологической теории мериэдрических кристаллов без центра симметрии на сфалерите и различных образцах типа цинкита с помощью их абсолютных структурных конфигураций. Керн, Монье (Vérification expérimentale d'une théorie morphologique des cristaux méréidres non centrés sur la sphalérite et différentes espèces du type zincite à l'aide de leurs configurations structurales absolues. Kern Raymond, Monier Jean-Claude), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 25, 2430—2432 (франц.)

Для проверки развитой ранее теории (РЖХим., 1956, 6264) изучен габитус и определена абс. структурная конфигурация кристаллов сфалерита (ф. гр. $F\bar{4}3m$), вюрцита, ZnO, NH_4F и карборунда α-SiC (ф. гр. $C6mc$). Установлено, что кристаллы сфалерита имеют форму тетраэдра или комбинации двух (прямого и обратного) неодинаково развитых тетраэдров; на кристаллах вюрцита, а также синтетич. цинкита имеется пара граней базиса, развитых неодинаково; кристаллы NH_4F и α-SiC не позволили выявить отсутствия центра симметрии по их формам. Для выявления различия граней (hkl) и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ по их абс. структурной конфигурации использовано явление аномальной дисперсии рентгеновских лучей. Для образцов, содержащих Zn, взят Au-антикатод. характеристич. излучения которого $\lambda_{L_{\alpha_1}}$ и $\lambda_{L_{\alpha_2}}$ расположены по обе стороны полосы поглощения K_{Zn}. Приведены результаты качеств. сравнения эксперим. и расчетных данных для интенсивностей диффракционных пятен L_{α_1} обеих противоположных граней; грани менее развитого тетраэдра ZnS приписаны индексы (111), противоположной $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$; менее развитому базису ZnO и ZnS (0001), более развитому $(000\bar{1})$. Установлено, что менее развитые грани (111) или (0001) ограничены структурными плоскостями, состоящими из атомов Zn, более развитые грани $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ или $(000\bar{1})$ ограничены плоскостями, содержащими атомы S (сфалерит, вюрцит) или атомы O (цинкит). Соответственно, менее развитые грани содержат менее поляризуемый Zn^{2+} ($\alpha = 0,5 \cdot 10^{-24}$ *см*^{3}), более развитые грани содержат более поляризуемые S^{2-} ($\alpha = 8,6 \cdot 10^{-24}$ *см*^{3}) или O^{2-} ($\alpha = 3,1 \cdot 10^{-24}$ *см*^{3}). Н. Г.

18653. О скелетных кристаллах кварца из хрусталеносных жил. Мокиевский В. А., Капитонов М. Д. В сб.: Кристаллография, 1955, вып. 4, Л., 99—109

В результате изучения содержимого хрусталеносных полостей установлено, что кристаллы кварца, росшие в жилах, имеют обычный вид, а кристаллы, образовавшиеся в переработанных околожильных породах, носят признаки скелетного роста. На основании изучения поверхности скелетных кристаллов и минер. состава включений в них авторы утверждают, что скелетные кристаллы образовались в рыхлом глинистом материале окружающих пород и были принесены оттуда вместе с глинистым материалом в погреба поверхностными водами. Л. Ц.

18654. К вопросу об отличительных признаках округлых форм растворения кристаллов. Шафрановский И. И., Григорьев Д. П., Минерал. сб. Львовск. геол. о-ва, 1953, № 7, 21—28

Формулируются наиболее надежные критерии отличия округлых форм растворения и роста кристаллов. Эти отличия выявляются при исследовании внешней морфологии кристаллов и их внутренней зональности. Дана схематич. таблица, изображающая: 1) формы плоскогранного роста и различные случаи их соотношений с округлыми формами растворения; 2) округлые формы роста и различные случаи их соотношений с округлыми формами растворения; 3) формы плоскогранного роста, сочетающиеся с округлыми формами роста или растворения; 4) формы округлого роста, переходящие в плоскогранные образования. Различные формы иллюстрируются на конкретных примерах зональных кристаллов турмалина и кварца. И. Ш.

18655 Д. Исследования кристаллической структуры и электропроводности смешанных окислов типа флюорита. Петерс (Untersuchungen der Gitterstruktur und der elektrischen Leitfähigkeit an Mischoxyden von Fluorittyp. Peters Horst. Diss. Math.-naturwiss. F., Rostock, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 15, 1083 (нем.)

18656 Д. Построение трехмерного атомного мотива для системы тетрахлорид кремния — 1,4-бутандиол. Екель (Entwicklung eines 3-dimensionalen Atomverbandes im System Siliciumtetrachlorid + 1,4-Butandiol. Jaekel Gerhart. Diss. Techn. H., Darmstad, 1953, 140 Bl), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **B**, № 19, 1587 (нем.)

18657 Д. Связь между морфологией кристаллов и кристаллической структурой в кристаллах хлорат натрия — бромат натрия. Минхорст (Zusammenhänge zwischen Kristallmorphologie und Kristallstruktur in der Kristallgruppe Natriumchlorat — Natriumbromat. Minhorst E. G. Diss., Phil. F., Köln, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 9, 655 (нем.)

18658 Д. Об электропроводности поликристаллических образцов закиси меди. Волощенко В. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Львовск. политехн. ин-т, Львов, 1955

18659 Д. Электрические тепловые колебания (флюктуации) пьезоэлектрических кристаллов. Гончаров К. В. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., МГУ, М., 1955

18660 Д. Температурный гистерезис гальваномагнитного эффекта никеля. Тукалов Р. И. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Моск. обл. пед. ин-т, М., 1955

См. также: Рентгеногр., электроногр., нейтроногр. исслед. 18541, 18749, 18751, 18752, 19001, 19019, 19021, 19070, 19418, 19424, 19440—19442: 1559Мет. 1564Мев, 1569Мет, 1570Мет, 1573Мет, 1575Мет, 1577Мет, 1580Мет, 1581Мет, 1786Мет, 1587Мет, 1590Мет, 1607—1649Мет. Магнитный резонанс 18525—18529. Термодинамика кристаллов 18720, 18739. Магнитные св-ва кристаллов 18530, 18532. Спектры и др. оптич. св-ва кристаллов 18516, 18537, 19079, Рост кристаллов 18732, 19016, 19443, 19444. Приборы и оборудование 1789Мет. Др. вопр. 18750; 1606Мет

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

18661. Ячеечная теория жидкостей. Баркер (The cell theory of liquids. Barker J. A.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A230**, № 1182, 390—398 (англ.)

Развита формальная теория расчета свободной энергии жидкости. Фазовый интеграл разлагается в ряд, подобный вириальному ряду. Первый член этого ряда соответствует независимому движению каждой молекулы в поле ее соседей в случае, если все они находятся в центрах занимаемых ими объемных ячеек, а члены

высших порядков выражены в виде поправок на так называемую «коммунальную свободную энергию» (учет возможности неравномерного распределения молекул по объемным ячейкам) и корреляционных поправок (учет корреляции между движением различных молекул). Произведена приближенная численная оценка этих поправок, а также поправки на замену истинного поля молекулы сферически симметричным. Е. М.

18662. **Термодинамика релятивистской жидкости.** **Фам Мау Куан** (Thermodynamique d'un fluide relativiste. Pham Mau Quan), Sémin. théor. phys. (Sémin. L. Broglie) Fac. sci. Paris, 1954—1955, **24**, № 3, 1—19 (франц.)

Термодинамика жидкости рассмотрена в рамках общей теории относительности. Обычным образом введена метрика и получен тензор энергии-импульса; рассмотрен процесс теплопередачи и сформулированы ур-ния движения, особенно подробно рассмотренные для случая идеальной жидкости. Исследована структура ур-ний поля такой жидкости. В. Ц.

18663. **О функции γ/η. Миличевич** (О функциjи γ/η. Милићевић Бранимир), Гласник Хем. друштва, 1954, **19**, № 8, 511—514 (серб.; резюме англ.)

В качестве характеристики жидкого состояния автором предложено (Глас САН. CCVIII, Отдел. Прир. мат. наука, 1953, **6**, 111) использовать отношение коэфф. поверхностного натяжения к коэфф. вязкости, имеющее для жидкого состояния конечное значение. Приведены кривые зависимости γ/η от т-ры для CCl_4, CH_3Cl, CH_3OH, C_2H_5OH, C_4H_9OH, C_3H_5OH, C_6H_5OH, $(C_2H_5)_2O$, $(CH_3)_2CO$, $C_6H_5NH_2$ и H_2O. При крит. т-ре это отношение обращается в нуль; вторым ее возможным нулем является крит. точка перехода из твердого состояния в жидкое. Предполагается, что ход $\gamma/\eta = f(T)$ может дать сведения о структуре жидкости, которые обычно получаются в результате изучения диффракции рентгеновских лучей. Значение максимума функции $\gamma/\eta = f(T)$ для исследовавшихся в-в не согласуется с классич. представлением о равновесии сил, действующих в жидкости. С. Ш.

18664. **Статистический вывод уравнения Онзагера для диэлектрической поляризации.** **Гаррис, Олдер** (Statistical mechanical derivation of Onsager's equation for dielectric polarization. Harris Frank F., Alder Berni J.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 11, 1806—1808 (англ.)

Предложенная ранее теория поляризации жидких полярных диэлектриков (РЖХим, 1954, 35564) приводит к ф-ле для диэлектрич. проницаемости, отличающейся от соответствующей ф-лы модельной теории полярных жидкостей Онзагера множителем $f=(\varepsilon_\infty+2)\times(2\varepsilon+1)/3(2\varepsilon+\varepsilon_\infty)$, где ε_∞ — проницаемость при «бесконечной» частоте, ε — статич. проницаемость. Обсуждаются причины этого различия. Показано, что ф-ла цитированной работы в пределе сводится к ф-ле Онзагера, если считать, что момент j-го диполя μ_j, вносящий вклад в ориентационный момент сферы M_0 ($M_0 = \Sigma_{j=0}^{N} \mu_j$), включает момент, индуцированный им во всех молекулах сферы, за исключением вклада всех остальных диполей. В. С.

18665. **Влияние формы молекул на диэлектрическую проницаемость полярных жидкостей.** **Бакли, Мэриотт** (Influence of molecular shape on the dielectric constant of polar liquids. Buckley F., Maryott A. A.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1954, **53**, № 4, 229—244 (англ.)

В молекулярной модели Онзагера для полярных жидкостей вместо сферич. полости авторы рассматривают полость того же объема в форме сплющенного или вытянутого сфероида с находящимся в ней постоянным диполем, направленным вдоль оси симметрии. Этой модели соответствует ур-ние поляризации $(\varepsilon-1)\times(2\varepsilon-1)V = 12\pi N\varepsilon\,[\alpha/(1-\alpha g/v) + \mu_0^2/3kT\,(1-\alpha g/v)^2]$ (1), где ε — диэлектрич. проницаемость, k — константа Больцмана, T — абс. т-ра, V — молярный объем, N — число Авогадро, α — поляризуемость диполя, v — объем полости; величина ε связана с k_α, k_R и k_c — коэфф., зависящими от ε среды и от формы сфероида: k_R — отношение между реакционными полями сфероида и сферы, k_c — отношение полей полости сфероида и сферы. Для применения ур-ния (1) вычислены зависимости k_R и k_c от ε при различных значениях эксцентриситета сфероида. $k_\alpha \cdot k_c$ близко к единице и практически не зависит от т-ры. Для сферы $k_\alpha = k_R = k_c = 1$ и ур-ние (1) переходит в ур-ние Онзагера. Различие между теор. и эксперим. значениями выражено в виде фактора отклонения $G = \mu^2_{0\,выч.}/\mu_{0\,2\,эксп.}$. Для вытянутых сфероидов k_R и k_c меньше единицы и ур-ние Онзагера дает значения факторов отклонения G_{on} меньше единицы, для сплющенных сфероидов $G_{on} > 1$. На примере ряда полярных жидкостей (за исключением соединений с водородными связями) показано, что ур-ние (1) применимо в широком диапазоне т-р. Оно применимо также для смесей полярных в-в в неполярных растворителях, где поляризация вычислялась по ф-ле $P_{12} = f_1P_1 + f_2P_2$ где f_1 и f_2 — соотв. молярные доли компонентов смеси. Для характеристики формы молекул в р-рах применялись те же параметры, что и для чистых в-в. А. З.

18666. **Относительно диэлектрической дисперсии в сантиметровом и дециметровом диапазоне.** **Бро, Мага, Рейниш** (Sur la dispersion diélectrique dans le domaine décimétrique et centimétrique. Brot C., Magat M., Reinisch L. m-me), Kolloid-Z., 1953, **134**, № 2/3, (1054), 101—134 (франц.)

Изложены основы теории Дебая, показана неприменимость теории к случаю, когда имеется набор времен релаксации. Разобраны виды поляризации в кристаллах; для случая ориентационной поляризации применена теория абс. скоростей р-ций. Рассмотрены механизмы поляризации упругого смещения диполей, а также поляризаций в случае наличия дефектов в кристаллах, фазовых переходов, ионного смещения. Жидкости по механизму поляризации разделены на 2 группы: 1) жидкости, в которых время жизни квазикристаллич. комплексов меньше времени ориентации молекул внутри комплексов; 2) жидкости, в которых время жизни комплексов больше времени ориентаций молекул внутри комплексов. Утверждается, что в первом случае наблюдаемое время релаксации будет соответствовать времени жизни комплекса, во втором — времени ориентаций молекулы внутри комплекса. Рассмотрен случай сложных молекул с отдельными подвижными группами, когда энергия активации делится на 2 части: внутримолекулярную, вызывающую вращение отдельной группы, и внемолекулярную, вызывающую вращение всей молекулы. Автор считает, что гипотеза, проводящая аналогию между хим. кинетикой и диэлектрич. релаксацией, лучше описывает процессы, чем другие теории. На основе рассмотренных теорий поляризации объясняется механизм поляризации различных исследовавшихся органич. твердых и жидких диэлектриков, для которых приведено большое кол-во эксперим. данных. М. И.

18667. **Об изменении вязкости жидкостей с температурой.** **Митра** (On the temperature variation of viscosity of liquids. Mitra Shashanka Shekhar), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 5, 297—301 (англ.)

На основе представления о свободном объеме выведено ур-ние зависимости вязкости от абс т-ры T: $\eta = (A + B/T + CT)^3$, где A и B постоянные, C — коэфф. упаковки. Ур-ние является обобщением ф-лы Бачинского и пригодно для расчета вязкости как неассоциированных жидкостей в широком интервале т-р, так и ассоциированных (при учете зависимости A, B и C от т-ры). Ур-ние сопоставлено с эксперим. данными для *н*-гексана ($A = 0{,}0025$; $B = 44{,}48$; $C = 0$), ртути ($A = 0{,}12193$; $B = 32{,}65$; $C = 0{,}00005339$), галлия ($A = 0{,}161784$; $B = 34{,}53$; $C = -0{,}00000602$) и метилового спирта ($A = -0{,}3216$; $B = 112{,}1$; $C = 0{,}0004103$) в интервалах т-р соответственно (в °C): 0 — 63,59; —20 до +350; 52,9—1100; 0—60. В. Ц.

18668. Некоторые замечания о различных вопросах реологии. Павловский (Einige Bemerkungen zu verschiedenen Fragen der Rheologie. P a w l o w s k i J.), Kolloid-Z., 1955, **143**, № 2, 92—97 (нем.)

Дискуссионная статья. (Rivlin R. S., Proc. Roy Soc., 1948, **A193**, 260; РЖХим, 1956, 12299) В.Ц.

18669. Квантовые эффекты в жидком водороде под давлением. Хейман (Quantum effects in compressed liquid hydrogen. H a m a n n S. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 16, 4244 (англ.)

Как показали опыты по сжимаемости жидкого водорода (РЖХим, 1956, 6297), эксперим. результаты не совпадают с классич. изотермами, приведенными ранее (Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F., Proc. Roy. Soc., 1937, **A163**, 53). Расхождение может быть объяснено двумя причинами: несферичностью молекул водорода и квантовыми эффектами. Табулированы квантовые поправки, рассчитанные по ф-лам другой работы автора (Trans. Faraday Soc., 1952, **48**, 303), для $T = 32{,}58$°K $V/V_0 = 1{,}3$—$4{,}2$, где T — абс. т-ра, V — молярный объем газа, $V_0 = N\sigma^3$ — эффективная характеристика межмолекулярного потенциала. Из приведенного графич. сравнения классич. и квантовой изотерм с эксперим. данными видно, что учет квантовой поправки значительно улучшает совпадение теории с опытом. Э. Ф.

18670. Влияние эффектов симметрии на тепловые возбуждения жидкого He^3 и He^4. Де-Бур, Коэн (Influence of symmetry effects on the thermal excitations of liquid ^3He and ^4He. D e B o e r J., C o h e n E. G. D.), Physica, 1955, **21**, № 1, 79—80 (англ.)

Для выяснения роли эффектов симметрии в жидком He^3 и He^4 использовано видоизменение модели ячеек Ленард-Джонса. N ячеек Ленард-Джонса, содержащих по одной молекуле, заменены $^1/_2$ N групповыми или двойными ячейками, в каждую из которых входит по 2 соседних молекулы. Такая модель предполагает два типа тепловых возбуждений: 1) коллективные возбуждения — продольные упругие волны, деформирующие и смещающие все групповые ячейки в целом, 2) ячейковые возбуждения — возбуждения пар молекул в сферич. групповых ячейках. Симметризация волновых функций для пары молекул в каждой групповой ячейке дает следующие результаты: 1. Благодаря существованию нечетных уровней за счет различной ориентации спинов атомов He^3, энтропия его возрастает до высоких значений уже при очень низких т-рах. Энтропия He^4, частицы которого занимают лишь четные энергетич. уровни, приобретает заметно отличные от нуля значения только выше 1°K. 2. Взаимодействие возбуждений молекулярных пар в групповых ячейках, приводящее к λ-переходу для He^4, увеличивает его энтропию выше 1,5° K. Можно ожидать, что такой эффект может усиливать возбуждения и в случае He^3 при более низких т-рах и приводит к λ-переходу ниже 0,4°K. 3. Подсчитана молярная спиновая восприимчивость для жидкого He^3. Отклонение полученных значений от эксперим. в области низких т-р может быть обусловлено взаимодействием возбуждений соседних ячеек. Н. В.

18671. Можно ли ожидать сверхтекучести He^3 при достаточно низких температурах? Райс (Can helium-3 be expected to exhibit superfluidity at sufficiently low temperatures? R i c e O. K.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 2, 558—559 (англ.)

Предложена модификация двужидкостной модели, которая различает сверхтекучую и нормальную компоненты не только в пространстве импульсов, но и в обычном пространстве. На ее основе рассматривается вопрос о возможности λ-перехода для жидкого He^3. Представление N атомов He^3 как $^1/_2$ N двойных ячеек, находящихся при 0°K в низшем энергетич. состоянии, дает для миним. возбуждения, переводящего пару в более высокое энергетич. состояние, значение, намного меньшее, чем в случае He^4. Поэтому появление сверхтекучести возможно только около T = 0,05°K, при которой все возбуждения практически вымерзают. Так как He^3 ниже 0,05°K еще жидкость, он может удовлетворять условиям, необходимым для появления сверхтекучести. Автор предполагает, что λ-перехода может не быть и сверхтекучесть может появляться постепенно при понижении т-ры на сотые доли градуса. Рассмотрение этой системы как идеального газа частиц Ферми—Дирака с эффективной массой, отличной от массы атома He^3, говорит о возможности появления сверхтекучести только при бесконечно близких к абс. нулю т-рах. Н. В.

18672. Исправление к статье «Жидкий гелий. 1. Скорость второго звука и ее зависимость от давления». Микура (液體 He について. I. II.三倉二 郎), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1953, № 60, 154 (япон.)

К РЖХим, 1955, 45428, 1956, 287.

18673. Перенос тепла жидким гелием II через узкие капилляры. Клеменс (The transport of heat through narrow channels by liquid helium II. K l e m e n s P. G.), Austral. J. Phys., 1955, **8**, № 2, 206—211 (англ.)

В узких капиллярах (10^{-4} *см*) наблюдающийся (Keeson W. H., Duyckaerts G., Physica, 's Grv, 1947, **13**, 153) перенос тепла больше вычисленного теоретически (London F., Zilsel P. R. Phys. Rev., 1948, **74**, 1148; Meyer L., Mellink J. H., Physica, 's Grv., 1947, **13**, 197) Автор объясняет это обстоятельство тем, что в теории предполагается, что нормальная часть жидкости в непосредственной близости к стенке покоится, хотя это может соблюдаться лишь при строгой изотермичности стенки. Рассматривая квазиравновесие между жидкостью и фононами стенки, автор предполагает наличие анизотропии в распределении фононов и получает для коэфф. теплопроводности ф-лу, лучше согласующуюся с опытом, чем предложенная ранее. В. Ц.

18674. Второй звук в сверхтекучих смесях He^3-He^4. Хориэ (Second sound in superfluid He^3-He^4 mixtures. H o r i e C h u j i), Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts Tohoku Univ., 1953, ser. 1, **37**, № 4, 349—355 (англ.)

На основе модели трехкомпонентной жидкости динамич. задача поведения смеси сведена к ур-ниям, сходным с ур-ниями диффузии и теплопроводности. На основе феноменологич. теории необратимых процессов показано, что при равенстве нулю некоторых определенных недиагональных феноменологич. коэфф. Онзагера компонента He^3 колеблется синфазно с той же амплитудой, что и нормальная компонента He^4. В. Ц.

18675. Физика стекла. Джонс (The physics of glass. J o n e s G. O.), Bull. Brit. Soc. Rheol., 1955, № 43,3 (англ.)

Излагается содержание доклада, прочитанного на заседании Британского общества реологии. Ю. Ш.

XUM

18676. Эмпирическое уравнение состояния для сверхвысоких давлений. I. Крамер (Eine empirische Zustandsgleichung für extrem hohe Drücke. I. Cramer F.), Chem. Technik, 1954, **6**, № 8, 450—451 (нем.)

Дано ур-ние состояния для сверх высоких давлений, основанное на эксп. (для C_2H_4) зависимости PV (по Амэга) от p (атм.) $d^2(PV)/dp^2 = -K/p$ (1). Интегрирование (1) дает ур-ние состояния $PV = -K \times (\ln p - 1)p + ap + b$ (2), в котором K не зависит от т-ры и давления. Даны две формы ур-ния (2) для этилена: а) $[p] = [$физ. атм.$]$, $v = 0{,}79342\ [b/p + a - K(\ln p - 1)]$; б) $[p] = [кг/см^2]$, $v = 0{,}819785\ (b^1/p + a^1 - K'\lg p)$ ($K = 0{,}0003\ 1/атм$, $K' = 6{,}6856\ см^2/кг$). По табличным данным при 500 и 1000 *атм* рассчитаны константы для т-р 0°—220°: $t = 0°$ $a = 4{,}04430—10^{-3}$, $b = 1{,}678 \cdot 10^{-2}$, $a' = 4{,}21407 \cdot 10^{-4}$, $b^1 = 1{,}69 \cdot 10^{-4}$; $t = 100°$ $a = 4{,}14742 \cdot 10^{-3}$, $b = 25{,}026 \cdot 10^{-2}$, $a^1 = 4{,}31388 \cdot 10^{-4}$, $b^1 = 25{,}03 \cdot 10^{-4}$; $t = 200°$ $a = 4{,}21404 \cdot 10^{-3}$, $b = 54{,}491 \cdot 10^{-2}$, $a^1 = 4{,}37860 \cdot 10^{-4}$, $b^1 = 54{,}49 \cdot 10^{-4}$. Ур-ние (2) дает хорошее совпадение с опытными данными (ошибка $\sim 5\%$) при условии $(v_0/v) > 300$. С. В.

18677. Эмпирическое уравнение состояния для сверхвысоких давлений. II. Крамер (Eine empirische Zustandsgleichung für extrem hohe Drücke II. Cramer F.), Chem. Technik, 1954, **6**, № 11, 590—595 (нем.)

Найдены ур-ния для констант K, A и B ранее предложенного ур-ния состояния (см. предыдущий реф.) и для зависимости этих величин от т-ры. Выведены термодинамич. соотношения для свободной энергии, внутренней энергии, энтальпии, энтропии, изобарной и изохорной теплоемкостей газа, сжимаемость которого описывается ур-нием (1). На основании данных по сжимаемости этилена (Michels A. и др., Appl. Scient. Res., 1947, **A1**, 55) и углекислоты (Michels A. и др., Proc. Roy. Soc. (London), 1935, **A153**, 201, 215) для этих газов найдены значения K, A и B и сопоставлены вычисленные и эксперим. значения PV. М. К.

18678. Теория газов. XX. Дюкло (Théorie des gaz. XX. Duclaux Jacques), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 25, 2372—2373 (франц.)

Рассматривается сжимаемость неидеальных газов, близких к конденсации. Предполагается, что газ состоит из разнообразных комплексов молекул; эти комплексы находятся в динамич. равновесии друг с другом. Допускаются лишь те преобразования комплексов, которые изменяют число молекул в комплексе только на единицу. Тогда закон действующих масс записывается в виде $C_1C_n = K_nC_{n+1}$, где C_n — конц. (в единице объема) комплексов, состоящих из n простых молекул, K_n — функция т-ры. Знание величины K позволит рассчитать сжимаемость. В силу невозможности априорного определения K применен метод последовательных приближений. При низких т-рах и высоких давлениях для достижения точности в 0,01% необходимо сделать 80 приближений. Автором проделано 55 приближений, что дало точность 0,1%. В качестве примера теория применена к случаю азота при $T = 131°$ и $p = 45$ *атм*. Часть XIX, РЖХим, 1955, 51416. С. Л.

18679. Теория газов. XXI. Дюкло (Théorie des gaz. Duclaux Jacques), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 14, 1497—1499 (франц.)

Путем последовательных приближений сжимаемость азота при —131,27° в диапазоне давл. 25—58 *атм* представлена с помощью двадцати коэфф. $K_1, \ldots, K_{20}$ для образования молекулярных групп по закону действующих масс $C_1C_n = K_nC_n + 1$, где C_n — конц-ия групп из n молекул. А. Л.

18680. Вторые вириальные коэффициенты гелия из «exp-6»-потенциала. Килпатрик, Келлер, Хаммел (Second virial coefficients of helium from the exp-six potential. Kilpatrick John E., Keller William E., Hammel Edward F.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 1, 9—12 (англ.)

Межмолекулярный потенциал вида $V(r) = [\varepsilon/(1 - 6\alpha^{-1})] \cdot [6\alpha^{-1} e_-p[\alpha(1 - r/r_m)] - (r_m/r)^6]$ («exp-6-потенциал»), где ε — глубина потенциальной ямы, r_m — значение межмолекулярного расстояния r в минимуме и α — параметр жесткости, использован для расчета второго вириального коэфф. B для He описанным ранее численным методом, основанным на подборе констант ε, α и r_m (РЖХим, 1955, 54562). Приводится таблица значений B для He^3 и H^4 в интервале т-р 0,3—60 °K. Вычисленные и эксперим. значения B лучше всего согласуются при $\alpha = 12{,}4$, $\varepsilon/k = 7{,}5628$ °K, $r_m = 3{,}1894$ А. Исследовалось также положение отрицательного дискретного уровня энергии для He^4 в зависимости от ε и r_m при $\alpha = 12{,}4$. С. Ф.

18681. Вторые вириальные коэффициенты газовых смесей. Франсис, Мак-Глашан (Second virial coefficients of vapour mixtures. Francis P. G., McGlashan M. L.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 5, 593—599 (англ.)

Измерены значения 2-го вариального коэфф. $B(T)$ для CCl_4 и $CHCl_3$, а также для примерно эквимолярных смесей $CHCl_3$ с CCl_4 и C_6H_6 при нескольких (5—10 значений) т-рах. Результаты для чистых в-в сравнены с данными других авторов; показано, что они могут быть представлены ур-ниями: $B(CCl_4)/см^3моль^{-1} = 575 - 2{,}00 \times 10^8/T^2$. $B(CHCl_3)/см^3моль^{-1} = 83 - 1{,}12 \cdot 10^8/T^2$. Как для этих в-в, так и для C_6H_6 в области т-р от $0{,}55T_{кр}$ до $0{,}75T_{кр}$ применимо ур-ние соответственных состояний: $B/V_{кр} = \varphi(T/T_{кр}) = -7{,}53 + 10{,}00\ T_{кр}/T - 4{,}863\ (T_{кр}/T)^2$. Результаты для смесей вообще описываются ур-нием: $B = (1 - x)^2 B_1 + 2x(1 - x)B_{12} + x^2B_2$, где x — молярная доля 2-го компонента, а B_{12} — коэфф., отражающий взаимодействие между парами молекул разного типа. Если принять $B_{12} = (B_1 + B_2)/2$, то $B = (1 - x)B_1 + xB_2$. Более точное ур-ние может быть получено (Guggenheim E. A., McGlashan M. L., Proc. Roy. Soc., 1951, **A206**, 448), если использовать ур-ние соответственных состояний: $B_1/V_1^{кр} = \varphi(T/T_1^{кр})$, $B_2/V_2^{кр} = \varphi(T/T_2^{кр})$, $B_{12}/V_{12}^{кр} = \varphi(T/T_{12}^{кр})$, где $(V_{12}^{кр})^{1/3} = [(V_1^{кр})^{1/3} + (V_2^{кр})^{1/3}]/2$, $T_{12}^{кр} = (T_1^{кр}T_2^{кр})^{1/2}$; тогда $B = (1 - x)^2 V_1^{кр}\varphi(T/T_1^{кр}) + 2x \times (1 - x)V_{12}^{кр}\varphi(T/T_{12}^{кр}) + x^2V_2^{кр}\varphi(T/T_2^{кр})$. Ввиду относительной близости крит. данных $CHCl_3$, CCl_4 и C_6H_6 вытекающей из сравнения обоих ур-ний, различия не превышают средних погрешностей измерений ($\pm 30\ см^3/моль$), что не позволяет сделать однозначного выбора. В. У.

18682. Исправление к статье «Вириальные коэффициенты смеси газов». Роулинсон, Самнер, Саттон (Corrigenda. Rowlinson J. S., Sumner F. H., Sutton J. R.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 3, (англ.)

К РЖХим, 1955, 39643.

18683. Молекулярные рои в неидеальных газах. Хилл (Molecular clusters in imperfect gases. Hill Terrell L.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 617—622 (англ.)

Предложен метод для расчета кол-ва молекулярных роев в реальном одноатомном газе. В отличие от известного рассмотрения (Mayer J. E., Mayer M. G., Statistical Mechanics, New. York, Wiley and Sons. Inc. 1940), где эти скопления вводятся в качестве математич. абстракции, в данной работе им придан физ. смысл; принимается, что газ состоит из множества различных

«частиц» — скоплений из одной, двух, трех и т. д. молекул. Характеризуя скопления порядка s ($s = 1, 2, 3 \ldots$) их абс. активностями и исходя из большого канонич. распределения, автор рассчитывает равновесные кол-ва этих скоплений N_s и «равновесные соотношения» $\overline{N}_1^n : \overline{N}_n$; учет взаимодействий между скоплениями осуществляется при этом автоматически. При некотором видоизменении определений полученные ур-ния приложимы к описанию многоатомных газов и реальных р-ров; квантовые эффекты также могут быть учтены. Рассматривается проблема определения «физ. скопления». Для термодинамич. целей пригодно любое определение, если только оно содержит: 1) способ подразделения фазового пространства двух молекул на две области, первая из которых соответствует $N_1 = 2$, $N_2 = 0$, а вторая $N_1 = 0$, $N_2 = 1$; 2) способ подразделения фазового пространства трех молекул на три области, соответствующие $N_1 = 3, N_2 = N_3 = 0$ или $N_1 = N_2 = 1$, $N_3 = 0$, или $N_1 = N_2 = 0$, $N_3 = 1 \ldots$ и т. д. На самом деле, однако, скопление является конкретным физ. объемом; поэтому разумные физ. определения должны приводить к примерно одинаковым предсказаниям относительно величин $\overline{N}_1$, $\overline{N}_2 \ldots$ и т. д.; сходимость результатов будет тем большей, чем больше силы, приводящие к образованию скопления. Подробно рассмотрено одно из таких физ. определений, основанное на допущении двух видов попарных взаимодействий между молекулами, при одном из которых происходит образование «связей», а при другом — не происходит. Это определение сравнивается с «попарным» определением Майера для математич. скоплений. С. Ф.

18684. Теплопроводность реального газа. Валбрук, Лафлер, Пригожин (Conductibilité thermique des gaz réels. Waelbroeck F. Lafleur S., Prigogine I.), Physica, 1955, **21**, № 8, 667—675 (франц.; резюме англ.)

При наличии градиента т-ры в реальном газе относительная конц-ия молекулярных или атомных групп меняется от точки к точке; это приводит к диффузии больших групп по направлению к более нагретым областям, тогда как небольшие группы и отдельные частицы диффундируют в более холодные области; при этом происходит диссоциация или рекомбинация с соответствующим поглощением или выделением тепла. Увеличение теплопроводности, связанное с этими процессами, оценено для случая низких давлений при наличии в газе лишь мономеров и димеров. Эффект пренебрежимо мал при сравнительно высоких т-рах (выше т-ры Бойля), где изменение теплопроводности с давлением может быть удовлетворительно описано теорией твердых сфер. Оно растет с уменьшением т-ры и становится приблизительно равным предсказываемому теорией (Enskog D., Kungl Sv. Vet.-akadem. Handl, 1922, **63**, № 4, cf. également Hirschfelder, Curtiss et Bird, Molecular theory of gases and liquids, Wiley 1954) вблизи критич. т-ры. Для аргона рост вблизи точки кипения 6% *атм*$^{-1}$. При высоких давлениях, когда крупные группы участвуют в указанном процессе, им во всяком случае пренебрегать нельзя; колич. оценка эффекта в этом случае затруднительна. В. Ц.

18685. Температурный скачок и скорость скольжения на границе газа. Пейн (Temperature jump and velocity of slip at the boundary of a gas. Payne Herbert), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 12, 2127—2131 (англ.)

На основе кинетич. теории газов выведено приближенное выражение для скачка т-ры и скоростей скольжения вблизи бесконечной плоской поверхности, имеющей постоянную т-ру. В. Ц.

18686. К расчету термической транспирации. Лян Чжу (On the calculation of thermal transpiration. Liang S. Chu), J. Phys. Chem., 1953, **57**, № 9, 910—911 (англ.)

В установках для изучения низкотемпературной адсорбции газов и для измерения давления насыщ. пара всегда имеется разность между т-рами изучаемого газа и манометра, вследствие чего создаются условия для проникания (транспирации) тепла, и истинное давление газа p_1 отличается от измеренного p_2. Ранее (J. Appl. Phys., 1951, **22**, 148; J. Phys. Chem., 1952, **56**, 660) автором была предложена ф-ла для p_1/p_2 (p_1 и p_2 — давления в двух сосудах, соединенных трубкой, диаметр которой соизмерим с длиной свободного пробега), дающая возможность производить пересчеты давления, считая азот стандартным газом. В реферируемой работе автор находит более целесообразным выбрать в качестве стандартного газа гелий — как газ с наименьшим диаметром молекул. В соответствии с этим на основании опытных данных получено новое соотношение: $p_1/p_2 = [\alpha_{He}(\Phi_g X)^2 + \beta_{He}(\Phi_g X) + R_m]/[\alpha_{He}(\Phi_g X)^2 + \beta_{He}(\Phi_g X) + 1]$, где α_{He} и β_{He} — эмпирич. константы, причем $\alpha_{He} = 2{,}52$ независимо от т-ры холодного конца, $\beta_{He} = 7{,}68(1 - R_m)$; $R_m = (T_1/T_2)^{1/2}$; $X = p_2 d$; d — диаметр соединительной трубки; $\Phi_g = f_{He}/f_g$, где f_{He} и f_g — факторы изменения давления, зависящие от диаметров молекул гелия r_{He} и данного газа r_g; эти величины связаны эмпирич. уравнением $f_{He}/f_g = 1 + 4(r_g/r_{He} - 1)$. Если положить $\Phi_{He} = 1$, то зависимость между r и Φ выражается соотношением $0{,}27 \lg \Phi = \lg r - 0{,}41$ по опытам автора с He, Ne, H_2, Ar, N_2, Kr, Xe и C_2H_4. Найдено, что новый фактор Φ немного отличается от прежнего f (при $f_{N_2} = 1$), если даже считать в крайнем случае для C_2H_4 величину, на 30% отличную от прежней. Л. Р.

18687. Вычисление коэффициентов диффузии в газах и парах. Уилк, Ли (Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors. Wilke C. R., Lee C. Y.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 6, 1253—1257 (англ.)

Дан крит. обзор существующих методов вычисления коэфф. диффузии. Сопоставлено расхождение между эксперим. данными и результатами вычислений на основании различных теорий и определено среднее и макс. отклонение для 64 систем. Проведено сравнение трех способов расчета с точки зрения температурной зависимости коэфф. диффузии в области 293—1500° К для системы углекислый газ — воздух. Оказывается, что одни методы (Arnold J. H., Industr. and Eng. Chem., 1930, **22**, 1091; Hirschfelder J. O., Bird R. B., Spotz E. L., Chem. Revs, 1949, **44**, 205; J. Chem. Phys., 1948, **16**, 968; Trans. Amer Soc. Mech. Engrs, 1949, **71**, 921) дают совпадение в пределах ошибок эксперимента, а другой (Gilliland E. R., Industr. and Engng Chem., 1934, **26**, 681) дает при высоких т-рах заниженные результаты. Указано на возможность улучшения формулы Гиршфельдера, Бирда и Спотца. Библ. 30 назв. Б. Л.

18688. Теплопроводность, вязкость и диффузия в газовой фазе. IX. Общие соображения и функции, численные значения для сероводорода, сероокиси углерода, сернистого ангидрида, серного ангидрида и сероуглерода. Андрусов (Wärmeleitfähigkeit, Zähigkeit und Diffusion in der Gasphase. IX. Allgemeine Betrachtungen und Funktionen. Zahlenwerte für Schwefelwasserstoff, Kohlenoxysulfid, Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd und Schwefel-Kohlenstoff. Andrussow Leonid), Z. Elektrochem. und angew. phys. Chemie, 1953, **57**, № 5, 374—382 (нем.)

Рассматриваются процессы выравнивания в пере-

ходной области газ — жидкость для перечисленных в заголовке в-в. Для чистых газов при отсутствии ассоциации эти зависимости просты и соответствующие коэфф. вычислены на основе результатов предыдущих работ автора (часть VIII, РЖХим, 1955, 23216) с большой точностью, для чего, кроме мол. весов, уд. теплоемкости и мол. объемов, использованы эксперим. данные коэфф. вязкости ξ или коэфф. теплопроводности ψ. Приведены таблицы стандартных величин, необходимых для расчетов коэфф. диффузии D, температуропроводности λ/C_p и ψ, в особенности их температурной зависимости при известном ξ. При сложных коэфф. исследовалась функциональная зависимость каждого фактора в отдельности. Учтены поправки на неидеальность газов. Разъяснена связь между ψ и ξ и предложены ур-ния, связывающие величины, характеризующие процессы выравнивания. Такие сложные процессы, как теплопроводность, могут быть рассчитаны с помощью простых величин, каковы D_{jj} (коэфф. самодиффузии), ψ и уд. теплоемкости, рассчитанные на 1 *см*³ объема газа. Рассмотрена различная степень контракции, которая связывается с образованием ассоциированных молекул. Дано аддитивное ур-ние обратных значений D_{jj} для смеси тяжелых и легких газов при значительной конц-ии последних. Подчеркнуто значение изотопного метода для точного определения T-коэфф. в смесях, в которых T-показатели компонентов значительно различаются между собой. Р. Ф.

18689. Теплопроводность, вязкость, диффузия в газовой фазе. 10. Зависимость между коэффициентами, выведенными для этих явлений, и уравнением Максвелла. Андрусов (Conductibilité thermique, viscosité et diffusion en phase gazeuse. 10. Relation entre les coefficients de ces phénomènes et l'équation de Maxwell. Andrussow Léonide), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 4, 295—306 (франц.)

На основе результатов предыдущих работ этой серии выведены следующие ф-лы для факторов Максвелла $K = \lambda_p M/\eta C_v$, где λ_p — теплопроводность при постоянном давлении, M — мол. вес, η — коэфф. вязкости, C_v — теплоемкость при постоянном объеме на одну молекулу. $K = 1 + 3.973/C_v + 3,946/C_v^2$ для двухатомных и многоатомных газов и $K = 1 + 4,464/C_v$ для одноатомных газов, — ф-лы, обобщающие предложенные ранее (Eucken A., Physical. Zschr., 1911, **12**, 1101; 1913, **14**, 324; Fortschr geb. Ing. Wesens, 1940, **111**, 6). Предложено рассчитывать соотношение между теплопроводностью и вязкостью, по геометрич. среднему мол. весу с учетом кинетич. расстояния удара составляющих. Отмечено поведение молекул H_2 при низких t: теплопроводность дает резкое падение ниже 260 °K и достигает значения $C_p = 5,05$ *кал/град* при 150°K ($\gamma = 1,65$). Это значение характеризует почти атомное состояние. Рассматривается применение ур-ния Максвелла к смесям газов. Автор касается области перехода газ — жидкость и приводит различные ур-ния вязкости для бинарных смесей. Р. Ф.

18690. Исправление к статье «„Динактивные" пары жидкостей». Ебсен-Марведель (Berichtigung. Jebsen-Marwedel H.), Kolloid-Z. 1954, **138**, № 2, 128 (нем.)

К РЖХим, 1955, 48601.

18691. Передача тепла в газовой среде. Пахнер (Vedení tepla plynným prostředím. Pchner Jaroslav), Českosl. časop. fys., 1955, 5. № 5, 511—520 (чеш.)

18692. Ядерный магнитный резонанс в жидкостях при высоком давлении. Бенедек, Перселл (Nuclear magnetic resonance in liquids under high pressure. Benedek G. B., Purcell E. M.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 12, 2003—2012 (англ.)

С помощью метода «спинового эха» (РЖХим, 1956, 12307) измерено время релаксации протонов T_1 для воды, *н*-пентана, *н*-гексана, толуола, иодистого этила и иодистого метила при давл. 1—10000 *атм* и комнатной т-ре. Приведены эксперим. кривые $T_1 = f(P)$. Для всех исследованных жидкостей T_1 уменьшается при увеличении давления. Согласно теории ядерной релаксации, предложенной ранее (Bloembergen и др., Phys. Rev., 1948, **73**, 679) $1/T_1 = 9\gamma^4\hbar^2\tau_c/10b^6 + 3\pi\gamma^4\hbar^2 N/10aD$, где γ — гиромагнитное отношение для протона; b — межатомное расстояние, N — число молекул в 1 *см*³, D — коэфф. диффузии, a — молекулярный радиус. Первый член правой части ур-ния отражает внутримолекулярный эффект, определяемый переориентацией молекулы. Величина τ_c связана с вращением молекулы. Второй член отражает межмолекулярный эффект. Флюктуация поля при этом определяется диффузией. Показано, что $\tau_c = (4\pi\eta a^3/3kT)$, где η — вязкость. Как известно, $D = (kT/6\pi\eta a)$, откуда $1/T_1 = (\gamma^4\hbar^2/5)\ [6\pi a^3/b^6 + 9\pi^2 N]\ \eta kT$. Таким образом, величина $1/T_1$ обратно пропорциональна η, так что $(1/T_1) = (\alpha + \beta N)(\eta/T)$, где α и β — постоянные, не зависящие от т-ры и давления. Эксперим. данные противоречат этим ур-ниям: для всех исследованных жидкостей произведение ηT_1 увеличивается с давлением. В основе теоретич. рассмотрения лежало предположение о том, что время, требуемое для переориентации молекулы, всегда пропорционально времени свободного поступательного перемещения молекулы при диффузии. При повышенном давлении уменьшение свободного объема жидкости приводит к тому, что поступательное движение молекул тормозится сильнее, чем их вращение. Л. Б.

18693. Нестационарное течение сильно вязкой жидкости. Линдер (Nichtstationäres Fließen hochviskoser Stoffe. Linder Rolf), Kolloid.-Z., 1955, **143**, № 3, 144—154 (нем.)

Предложен вискозиметр для сильно вязких жидкостей, работающий на следующем принципе: пространство между двумя параллельными поверхностями, совершающими одинаковые вынужденные колебания параллельно самим себе, заполняется исследуемой жидкостью; в жидкость на равном расстоянии от обеих поверхностей погружается параллельная им поверхность, закрепленная упруго и совершающая вынужденные колебания благодаря сцеплению с жидкостью; измеряя параметры колебаний этой поверхности, можно вычислить вязкость исследуемой жидкости. Составлены ур-ния движения системы и на основе теорий Максвелла и Эйринга получены выражения для модуля сдвига. Указано также на возможность применения анализа размерностей к оценке вязкости. Исследованы некоторые применяющиеся в технике жидкости: Линтера, р-р целлюлозы и акронал 4F (бутилакрилат). В. Ц.

18694. Строение и свойства вещества в жидком состоянии. Голик А. З., Тр. Ин-та физики АН УССР, 1955, № 6, 70—82

Обзорно-дискуссионная статья. Изложены результаты работ, выполненных автором с сотрудниками. Библ. 13 назв. В. Ц.

18695. Изотермическая зависимость от давления диэлектрических свойств эйгенола, глицерина и воды. Скейф (Isothermal pressure dependence of the dielectric properties of eugenol, glycerol and water. Scaife B. K. P.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 10, 790—792 (англ.)

Исследовано влияние высоких гидростатич. давлений p (до $\sim$10 000 *кГ/см*²) на диэлектрич. проницаемость $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ и диэлектрич. потери $\ln\tau$ эйгенола,

глицерина и воды. Измерения производились в интервале частот ν $10^4 - 5 \cdot 10^6$ *гц*. Приводится график зависимости ε'' эйгенола от p для $\nu = 5000$, 1400, 750, 500, 250 и 100 *кгц* при 20°; все кривые имеют максимум $\varepsilon'' \approx 2{,}5$, который смещается в сторону более высоких p при уменьшении ν (от 4350 *кГ/см*² для 5000 *кгц* до 6500 *кГ/см*² для 100 *кгц*). Приводятся значения $\ln \tau$ (где $\tau = 1/2\pi\nu$), соответствующие этим максим. поглощениям; зависимость $\ln \tau$ от p приблизительно линейна. Две таблицы дают значения ε' и ε'' для глицерина при 5° и $\nu = 5$ *Мгц* и 1 *Мгц* при разных давлениях; $\varepsilon''_{макс} = 20{,}8$ при 8800 *кГ/см*² для $\nu = 1$ *Мгц* и 26,3 при 5300 *кГ/см*² для $\nu = 5$ *Мгц*. Для воды измерены ε' при $\nu = 1$ *Мгц* и 20° для разных p от 1 (81,0) до 6000 *кГ/см*² (100,0). В. У.

18696. Плотность, поверхностное натяжение и вязкость окиси дейтерия при повышенных температурах. **Хейкс, Барнетт, Джонс, Орбан** (The density, surface tension and viscosity of deuterium oxide at elevated temperatures. Heiks J. R., Barnett M. K., Jones L. V., Orban E.), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 6, 488—491 (англ.)

Определены плотность и вязкость 99,20%-ной окиси дейтерия (I) в интервале т-р 30—250° и измерено поверхностное натяжение в интервале 100—216°. Плотность определялась с точностью до 0,0003 *г/см*³. Найдено, что отношение плотности I к плотности обычной воды увеличивается вплоть до 80°, при дальнейшем же повышении т-ры это отношение уменьшается. Вязкость I оказалась при 30° на 21% выше вязкости обычной воды; при 250° эта разность уменьшается до 9,7%. Поверхностное натяжение I, измеренное по высоте поднятия жидкости в капиллярной трубке, оказалось таким же, как и поверхностное натяжение обычной воды, однако с повышением температуры оно постепенно уменьшается и при 220° становится примерно на 3% меньше, чем соответствующее значение для обычной воды. Аппаратура описана ранее (Heiks J. R. и др., Mound Laboratory Report MLM-799 Rev., 1953 **14**, Jan.). И. Л

18697. Диффракция рентгеновских лучей образцами жидкого гелия. **Гордон, Шоу, Донт** (X-ray diffraction patterns from liquid helium. Gordon W. L., Shaw C. H., Daunt J. G.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 5, 1444—1445 (англ.)

Определена интенсивность рассеянных жидким He^4 рентгеновских лучей (K_α меди) как функция угла рассеяния θ (от 1,5 до 90°) при т-рах 1,4 и 4,2°К. При обработке результатов внесены поправки на поляризацию и поглощение в He с учетом зависимости толщины образца от угла рассеяния, а также на зависимость плотности He от т-ры. Обе кривые имеют пик при $\theta \approx 30°$. Для определения из эксперим. данных структурного фактора $L(\lambda, \theta, T)$ жидкости использован метод сравнения с рассеянием в газе, для которого известно поперечное сечение рассеяния; в качестве такого газа выбран Ar. Приводятся графики $L(\theta)$ для 1,4 и 4,2°К; экстраполяция дает для L (0°, T) 0,475 при 4,2°К и 0,065 при 1,4°К. В. У.

18698. Исправление к статье «Вращение гелия II при больших скоростях». **Андроникашвили Э. Л., Каверкин И. П.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 4, 536

К РЖХим, 1956, 3346.

18699. Термодинамические свойства жидкого гелия 3. I. Теплоемкость и энтропия. **Робертс, Сидоряк** (Thermodynamic properties of liquid helium three. I. The specific heat and entropy. Roberts Thomas R., Sydoriak Stephen G.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 6, 1672—1678 (англ.)

Изучена температурная зависимость теплоемкости жидкого He^3 (содержание He^4 0,12%) в интервале 2—0,37°К. В предположении, что $[\partial(\dot{Q}/\dot{T})/\partial N_L]_T$ — постоянная, где $\dot{Q}$ — подводимое тепло, $\dot{T}$ — температурный ход, N_L — кол-во молей жидкости, из ур-ния теплового баланса для процесса нагревания He^3 получено выражение для теплоемкости. Экспериментально проверялась правильность предположения и измерялся наклон кривой зависимости $\dot{Q}/\dot{T}$ от N_L в каждой температурной точке. Измерения проводились в медном сферич. калориметре, размещенном на дне металлич. дьюара, погруженного в гелиевую ванну. Исследуемый температурный интервал был разбит на 3 части, в каждой из которых применялись различные методы измерения подводимого тепла и т-ры. Измерения в каждой точке проводились с различными кол-вами жидкости. Исходное предположение подтверждено во всех трех интервалах. Результаты измерений в интервале 0,5—1,7°К ложатся с разбросом в 1% на кривую, которая может быть представлена в виде: $C = 0{,}577 + 0{,}588T + 0{,}613T^3$ (*кал/моль град*) (1). Точки, выше 2°К и ниже 0,5°К, укладываются на кривую с бо́льшим разбросом. Ур-ние (1) не может быть экстраполировано в 0°К, так как дает для энтропии S отрицательное бесконечное значение. Интегрированием ур-ния (1) найдены значения ΔS в исследованной области, которые в сумме с величиной S при 1,5°К, полученной из термодинамич. ур-ния для упругости паров, дает значение полной энтропии в зависимости от т-ры. Неспиновая энтропия S_n как разность полной энтропии и энтропии беспорядочно ориентированных ядерных спинов вычислена в виде $S_n = -0{,}12 + 0{,}88T$ (*кал/моль*$\times$ $\times$*град*). Высказано предположение, что неспиновая энтропия может быть представлена прямой, проходящей через начало координат в плоскости $T—S$. В исследованном интервале не найдено скачка теплоемкости, свидетельствующего в фазовом переходе λ-типа. Данные о величине и температурной зависимости энтропии жидкого He^{-3} дают основания предполагать, что такого перехода нет и при т-рах ниже 0,4°К. Н. В.

18700. Адиабатические колебания в жидком гелии II. **Манчестер** (Adiabatic oscillations in liquid helium II. Manchester F. D.), Canad. J. Phys., 1955, **33**, № 3—4, 146—147 (англ.)

Проведены исследования жидкого He II с целью проверить предположение о генерации «адиабатич. колебаний» в He II (Robinson J. E., Phys. Rev., 1951, **82**, 440). Для генерации колебаний использована погруженная в гелиевую ванну мензурка с капилляром и кольцеобразной щелью 10^{-4} *см*, ограниченной оптич. плоскостями. Жидкий He II просачивается сквозь щель за счет создаваемого нагревателем термич. градиента и поднимается по капилляру. При постоянной т-ре ванны мениск устанавливается на постоянной равновесной высоте, которую можно изменить, пропустив короткий импульс тока через нагреватель. В результате возникают затухающие колебания мениска, причем скорость возвращения его в начальное положение зависит от теплообмена между ванной и мензуркой. Осцилляции регистрировались на движущейся пленке с помощью стробоскопа, дающего 50 вспышек в секунду. Опыт может служить лишь качеств. проверкой предположения Робинзона. Найдена адиабатич. угловая частота осцилляций $\omega_a = 28$ *радиан/сек* и подсчитана изотермич. частота при 0°К для данного прибора $\omega_0 = 7$ сек$^{-1}$, $\omega_a : \omega_0 = 40$. Учет объема мензурки, заполненного He для предварительных измерений, дает завышенные значения $\omega_a : \omega_0$ по сравнению со значениями Робинзона. Однако порядок величины частоты подтверждает, что это именно «адиабатич. колебания», предсказанные Робинзоном. Н. В.

18701. Диаметры столкновений для гибких углеводородных молекул в паровой фазе. Камминг с, Уббелоде (Collision diameters of flexible hydrocarbon molecules in the vapour phase. Cummings G. A. McD, Ubbelohde A. R.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2524—2525 (англ.)

Коэффициенты диффузии углеводородов, приведенные в предыдущей статье авторов (РЖХим, 1955, 15900), должны быть умножены на поправочный коэффициент 760/(атмосферное давление в *мм* рт. ст.), равный 0,97—1,03. Приведены некоторые новые эксперим. данные и заново вычислены диаметры столкновений σ в H_2, N_2, O_2 и Ar для *н*-гексана, 2,3-диметилбутана, цилогексана, метилциклопентана, *н*-октана 2,2,4-триметилпентана, *н*-декана, 2,3,3-триметилгептана и *н*-додекана. Указано на противоречия в эксперим. значениях σ для этилена. А. Л.

18702. Давление паров метанов. Армстронг, Брикуэдд, Скотт (Vapor pressures of the methanes. Armstrong George T., Brickwedde F. G., Scott R. B.), J. Res. Nat. Bur. Standartds, 1955, **55**, № 1, 39—52 (англ.)

Описана аппаратура, на которой измерены давления CH_4 и разности давлений CH_4 и дейтерометана ниже нормальной точки кипения. С использованием литературных данных найдены улучшенные по сравнению с предлагавшимися ранее кривые зависимости давления *P* пара метана от т-ры *T*. Тройные точки (давление в *мм* рт. ст. первое число.; т-ра в °K второе число): CH_4 87,50; 90,66; CH_3D 84,5; 90,41; CH_2D_2 82,0; 90,17; CHD_3 80,2; 89,96; CD_4 79,1; 89,79. Измеренные зависимости для CH_4 описываются ур-ниями: в интервале 54—90,66°K (над твердым телом) $\lg P = 6{,}7838 - 477{,}46/T + 0{,}00469\ T$ и в интервале 90,66—112° (над жидкостью) $\lg P = 7{,}55073 - 483{,}22/T - 0{,}0030686/T$. Отношения давления пара метана и его дейтерозамещенных связано с т-рой соотношением $T\lg(P_D/P_H) = A - B/T$. Постоянные *A* и *B* равны соответственно: для твердого состояния CH_3D 1,260; 110,2; CH_2D_2 2,694; 222,2; CHD_3 4,452; 351,7; CD_4 5,529; 410,5; для жидкого состояния: CH_3D 1,328; 129,5; CH_2D_2 2,671; 245,4; CHD_3 3,969; 343,8; CD_4 5,159; 421,1. Отношение P_D/P_H для последовательных изотопных форм метана приближенно образует геометрич. прогрессию. Отклонение смесей различных метанов от идеальных незначительно. Библ. 42 назв. В. Ц.

18703 Д. Точки разрыва в поглощении звука в воде, содержащей газ. Шульце (Sprungstellen der Schallabsorption in begastem Wasser. Schulze Achim Diss., Techn. H., Karlsruhe, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **В**, № 5, 364 (нем.)

18704 Д. К проблеме свободной конвекции в газах и о влиянии электрического поля на конвективную теплопередачу. Бюльтман (Zum Problem der Eigenkonvektion in Gasen und der Beeinflussung des konvektiven Wärmeüberganges durch elektrische Felder. Bültmann Ewald, Diss. Math.-naturwiss. F., Münster, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955. **В**, № 15, 1076 (нем.)

См. также: Термодинамика 18536, 18727—18740, 18772. Межмолек. взаимодействие 18539, 18540. Строение и физ. характеристики 18534, 18535, 18543. Др. вопр. 18407

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ИЗОТОПОВ

18705. Химическая обработка изотопов, образующихся в ядерном реакторе. Кук, Селигман (Chemical treatment of isotopes produced in a nuclear reactor. Cook G. B., Seligman H.), Fortschr. chem. Forsch., 1955, **3**, № 3, 411—429 (англ.)

Обзор методов разделения изотопов. Библ. 141 назв. В. Л.

18706. Обогащение искусственных радиоактивных изотопов элементов IV и V групп методом атомов отдачи. Мурин А. Н., Нефедов В. Д. В сб.: Применение меченых атомов в аналит. химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, 75—78

Описаны методы получения конц. препаратов радиоактивных изотопов IV и V групп, образующихся по р-ции (*n*, γ). Для получения Si^{31} к облученному медленными нейтронами $(C_2H_5)_4Si$ прибавлялся ацетоновый р-р $NaMnO_4$, причем полученный Si^{31} адсорбировался на свежеосажденной MnO_2. Осадок не содержал никаких радиоактивных загрязнений; содержание Si — 65 γ на 250 *г* препарата. Фактор обогащения превышал 10^5. Обогащение Ge^{75} осуществлялось при помощи облученных $(C_6H_5)_4Ge$ и $(C_6H_5)_3GeF$. В случае $(C_6H_5)_4Ge$ GeF^{75} адсорбировался на MnO_2 (выход 91±4%), а в случае $(C_6H_5)_3GeF$ его экстрагировали водн. р-ром NaF (выход 25—30%). Исходными соединениями для получения радиоактивных изотопов Sn служили $(C_6H_5)_3SnCl$ и $(C_6H_5)_3SnJ$. Облученный препарат растворялся в эфире и радиоактивное Sn экстрагировалось р-ром HCl с добавкой небольших кол-в $SnCl_2$ и $SnCl_4$. Выход 80%; фактор обогащения ~150. Для получения P^{32} был использован $(C_6H_5)_3P$. Облученный препарат растворялся в C_6H_6 и P^{32} экстрагировался дистилл. водой. Выход ~50%; фактор обогащения $3{,}5 \cdot 10^3$—10^4. Для обогащения радиосурьмы (**I**) применялась в основном R_3SbCl_2 (**II**), а также R_3Sb и R_2SbCl_3 ($R = C_6H_5$). В первом случае **I** экстрагировалась р-ром HCl из эфирного р-ра. Выход ~35%; фактор обогащения больше 10^4. Применение в качестве носителя $SbCl_3$ при многократном экстрагировании повышает выход до 80%. Показано, что «удерживаемая» активность находится в хим. форме исходного в-ва, т. е. **II**. Обогащение **I** осуществлялось также путем растворения облученного препарата $Sb(CH_3)_3Cl_2$ в $CHCl_3$ с последующей адсорбцией **I** на MnO_2; отделение от носителя осуществлялось экстрагированием **I** этиловым эфиром из 6 н. HCl в присутствии $AlCl_3$. Выход 60%; фактор обогащения ~10^4. Для концентрирования Bi^{210} служил $(C_6H_5)_3BiCl_2$. Bi^{210} экстрагировался из эфирного р-ра облученного препарата разб. HCl с добавкой $BiCl_3$. Выход 80%; фактор обогащения ~10^2. Показано, что центральные атомы (Ge, Sb и Bi) металлорганич. и минер. соединений не обмениваются (в случае Sb обмен не наблюдается даже при 100°). А. М.

18707. Методы выделения радиоактивных изотопов без носителя в радиохимически чистом состоянии. Руденко Н. П. В сб.: Применение меченых атомов в аналит. химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, 155—178

Дана классификация ядерных р-ций, служащих для получения радиоактивных изотопов (РИ) и критически рассмотрены методы выделения радиохимически чистых РИ: хроматография (X), соосаждение, образование радиоколлоидов, выщелачивание, адсорбция (А), электролиз (Э), дистилляция, возгонка и концентрирование из газовой фазы, экстрагирование (ЭК). Отмечены преимущество X (высокая эффективность) и ее недостатки — продолжительность процесса, наличие в продукте комплексообразователей, от которых необходимо освобождаться. Показана возможность разделения радиоактивных Zr и Nb с помощью X на отечественном анионите (эспатит 2); элюирование — р-ром 0,5 *M* HF + 9 *M* HCl. Хорошее разделение достигается в колонне диам. 0,5 *см* с высотой слоя 98 *см* при скорости элюента 0,3 *мл/мин см²*. Разделение двух *мг* Zr, содержавшего 55 *мкюри* радиоактивного Zr и равновесное кол-во радиоактивного Nb, занимало 70 час. HF удаляется

XUM

выпариванием. Автор использовал выщелачивание для более быстрого, чем Х, получения Nb^{95} без носителя и свободного от Zr. Облученный металлич. Zr или ZrO_2 растворяют и после ряда очисток осаждают фениларсонат Zr (I); р-р **I** в конц. H_2SO_4 вливают в разб. HCl содержащую H_2O_2; осадок I отделяют центрифугированием; Nb остается в р-ре (в препарате Nb содержится несколько сотых %Zr). Разделение Zr и Nb осуществлено также методом А. Nb количественно адсорбируется на MnO_2 из HNO_3 и в щел. области до pH 11. Zr почти колич. адсорбируется из 0,5 н. HNO_3 и лишь на 10—14% из 12 н. HNO_3. Препарат Nb^{95} получают А Nb на MnO_2 из р-ра смеси Nb и Zr в 12 н. HNO_3, промывкой той же к-той адсорбента, растворением MnO_2 и повторной А. 3—4-кратная А дает Nb^{95}, свободный от Zr. Zr^{95}, свободный от Nb, получают 3-кратной А Nb на свежих порциях MnO_2 из 12 н. HNO_3. Препарат In^{113m} получен из облученного нейтронами Sn методом Э. Р-р оксихинолята Sn в $CHCl_3$ подвергали Э при напряженности поля 3000 *в/см*. За 105 мин. на аноде выделялось ~76% In. Свежеприготовленный р-р Sn подвергали Э при большей силе тока. При этом получался осадок, содержащий In и Sb^{125}. Последнее образуется из Sn^{125} (9,8 дня) и Sn^{125} (10 дней). Повторный Э того же р-ра через несколько часов давал осадок In^{113m}, содержащий лишь несколько сотых % РИ Sn. As^{76}без носителя получался возгонкой и концентрированием из газовой фазы. Облученную фениларсоновую к-ту обрабатывали р-ром HCl в атмосфере H_2; $As^{76}Cl_3$ перегоняли в другой сосуд и восстанавливали металлич. Zn в HCl до AsH_3. Последний разлагался в переменном электрич. поле с высокой напряженностью и As осаждался внутри отводящей трубки. Выход 50—70°. Указывается на несоблюдение в ряде случаев независимости коэфф. распределения при ЭК от начальной конц-ии экстрагируемого в-ва. Отмечается значительное влияние на ЭК присутствующих в р-ре посторонних соединений. При этом в случае ЭК Fe и Mo и других в-в из солянокислых р-ров увеличение ЭК при добавке солей тем больше, чем больше валентность катиона соли. Уменьшение ЭК при замене части HCl хлоридом связано с происходящим при этом уменьшением конц-ии комплексных к-т (экстрагируемых соединений). Разработан метод выделения РИ Pb и Bi путем ЭК. Из р-ра ThB и ThC последний экстрагируется р-ром дитизона в $CHCl_3$. Разработан метод выделения In^{115m} из облученного Cd путем ЭК In р-ром оксихинолина в $CHCl_3$. Приведены данные по зависимости ЭК от pH. Разработан метод разделения РИ Y и Sr, основанный на различии pH перехода оксихинолятов Y и Sr в $CHCl_3$. Оксинат Y экстрагируется при pH 8. После двух промывок буферным р-ром с тем же pH производится реэкстракция в 0,01 н. HCl. Разделение осуществляется значительно быстрее, чем методом Х. В. Л.

18708. Хроматографическое разделение RaD, RaE и RaF. Исимори (Separation of RaD, RaE and RaF by ion exchange. I s h i m o r i T a t s u j i r o), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 6, 432—435 (англ.)

Исследовано хроматографич. разделение RaD, RaE и RaF без носителя на анионите. Колонна диам. 0,85—0,90 *см* и длиной 3 *см* заполнялась амберлитом XE-98 (65—120 меш). Адсорбент предварительно обрабатывался 2—3 н. HCl. RaD, ReE и RaF элюируются последовательно 2—3 н. HCl (RaD), конц. HCl (RaF) и 6 н. HNO_3 или $HClO_4$ (1 : 1) (RaF). Высокая кислотность элюента препятствует образованию радиоколлоидов. Кинетика нарастания RaE в выделенном RaD и кинетика распада выделенного RaE указывают на отсутствие примеси RaE в RaD и на присутствие RaD в RaE не более 1 : 10^4. Результаты измерения активности фракции RaFГ.— М.-счетчиком с целлофановым фильтром (3,3 *мг/см*²) и без него в течение 10 дней указывают на отсутствие в RaE примесей RaD и RaE. При элюировании чистого препарата RaF выход 99,9%; 0,1% распределялись во фракциях RaD и RaE. Анализ золы адсорбента после опытов показал, что RaD и RaE элюируются количественно, а 0,8% RaF остается в адсорбенте. Метод рекомендуется для приготовления препаратов без носителя с радиохим. чистотой 99,9%. В. Л.

18709. Несколько замечаний, относящихся к экспериментальному определению коэффициента термодиффузии изотопов. Шпиковский (Kilka uwag dotyczących doświadczalnego wyznaczania stałej dyfuzji termicznej dla isotopów. S z p i k o w s k i S t a n i s ł a w), Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, 1953 (1955), **AA8**, 35—56 (польск.; резюме русс., англ.)

Доказывается, что принятое (Nier A. O., Phys. Rev., 1939, **56**, 1009) выражение для расчета коэфф. термодиффузии α по опытным данным является для случая *n*-кратного повторения хода диффузии приближением (первым членом) более точного выражения: $\alpha=[(T_1/T_0)+1]({}^nc_2^0-c_2)/[c_1c_2\,n\lg(T_1/T_0)]+[(T_1/T_0)+1](n-1)(c_1-c_2)({}^nc_2^0-c_2)^2/[\lg(T_1/T_0)\,2n^2c_1c_2]+\ldots$, где T_0 и T_1 — т-ры холодного и горячего резервуаров, c_1 и c_2 — исходные конц-ии легкого и тяжелого изотопов, ${}^nc_2^0$ — конц-ия тяжелого изотопа в холодном резервуаре после *n*-го достижения состояния равновесия. Ошибка за счет пренебрежения вторым членом ряда колеблется в пределах 0,5—3% для описанных в литературе случаев определения α Ar и Ne. Вторым источником ошибок является пренебрежение объемом и т-рой трубки, соединяющей резервуары, причем величина ошибки составляет ~2%. Получены выражения для соответствующих поправок. Б. К.

18710. Нейтронное облучение кристаллического витамина B_{12}. Вудбери, Розенблум (The neutron irradiation of crystalline vitamin B_{12}. W o o d b u r y D. T., R o s e n b l u m C h.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 17, 4364—4365 (англ.)

При воздействии на кристаллич. витамин B_{12}, содержащий координационно связанный атом Co, потока нейтронов 2,6—3,2·10^{12} *нейтрон/см*² *сек* в течение 48 и 138 час., в продуктах облучения, после их разделения методами хроматографии и противоточного распределения, не было обнаружено витамина B_{12} с радиоактивным Co^{60}, в отличие от прежних данных (Anderson R. C., Delabarre Y., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 4051), о возможности прямого получения радиоактивного витамина B_{12} при облучении. А. П.

18711. Определение экспозиции пленки активацией Ag^{109}. Берлман (Determinationi of film exposure by activation of Ag^{109}. B e r l m a n I s a d o r e B.), Nucleonics, 1953, **11**, № 2, 70 (англ.)

В описанной ранее методике (РЖХим, 1954, 35625) использовано измерение индуцированной γ-радиоактивности Ag^{110}. Проявленные пленки активировались потоком 10^{11} *нейтронов/см*²*сек* в течение 40 мин. Интенсивность γ-излучения определялась сцинтилляционным счетчиком. С. Б.

18712. Точные измерения однородности материалов с помощью γ-излучения. Берман, Гаррис (Precision measurement of uniformity of materials by gamma-ray transmission. B e r m a n A r t h u r I., H a r r i s J o h n N.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 1, 21—29 (англ.)

Для определения однородности материалов (т. е. постоянства массы на единицу площади) с постоянным массовым коэфф. поглощения рекомендован дифференциальный метод измерения изменений интенсивности при просвечивании образцов γ-излучением. Излучение обнаруживалось детектором, построенным на принципе использования сцинтилляционного эффекта и его

преобразования в электрич. ток, который компенсировался при помощи балансной схемы. Изменения однородности исследуемого образца вызывали появление малых токов порядка 0,05 $\mu\mu a$, которые усиливались и регистрировались самопишущим электрометром. Используя Co^{60} (1 *кюри*), измеряли однородность пластинок Al, Fe и U, толщиной 7,7, 2,7 и 1,3 *см* соответственно, причем можно было заметить изменения в однородности этих пластин в 0,01%. Для разных исследований рекомендованы четыре изотопа: Co^{60}, Ta^{182}, Cs^{134} и Se^{75}. Метод может быть применен также для детального исследования изогнутых поверхностей и растянутых материалов. В. К.

18713. Оборудование для радиоизотопных лабораторий. Биззелл (Equipment for radioisotope laboratories. Bizzell Oscar M.), U. S. Atomic Energy Comm. Repts, 1954, № AECU-2875, 3—19 (англ.)

Приведены общие соображения о методах работы в радиохим. лаборатории. При работе с активностями порядка *μкюри* можно пользоваться обычными методами и оборудованием при условии применения щипцов и захватов. Активности порядка *мкюри* требуют защиты и манипуляций на расстоянии. До работы с активностью необходимо произвести исчерпывающие модельные опыты с неактивными материалами. Часто требуется спец. оборудование с перемещением радиоактивных материалов с помощью вакуума и давления, спец. щипцов и т. д. Описан ряд методов и простейших приспособлений для хранения радиоактивных в-в, отбора проб, введения реактивов, фильтрования, проведения процессов ионного обмена и экстракции, очистки посуды, собирания отходов и т. д. Приведена 31 иллюстрация приспособлений и методов работы. В. Л.

18714. Д. Химические эффекты, сопровождающие ядерную реакцию $N^{14}(n, p)C^{14}$ в кристаллическом сульфате аммония и нитриде бериллия. Корнман (Chemical effects of the nuclear reaction N^{14} (n, p) C^{14} in crystalline ammonium sulfate and beryllium nitride. Cornman Wilmer Ray, Jr. Doct. diss., Univ. Illinois, 1954), Diss. Abstrs, 1955, **15**, № 1, 47—48 (англ.)

См. также: Радиоактивн. св-ва 18426—18428, 18431—18433, 18435, 18438—18440. Изотопные эффекты 18479. 18492, 18520, 18526, 18536, 19129. Изотопный обмен, 18790, 18794, 18803, 18827. Измерение активности 18846, 18874, 19636, 19695, 19696. Применения: в исследовании кинетики и механизма р-ций 18724, 18793, 18824, 18825, 18842, 18844, 18883, 19005, 19018, 19145, 19146; 949Мет; в физич. процессах 18588, 18589, 18911; в биохимии 6257—6261Бх, 6285Бх, 6361Бх, 6378Бх, 6402Бх, 6498Бх, 6558Бх, 6559Бх, 6565Бх, 6609Бх, 6624Бх, 6634Бх, 6641Бх, 6661Бх, 6667Бх, 6697Бх, 6700Бх, 6702Бх, 6707Бх, 6709Бх, 6712Бх, 6714Бх, 6717Бх, 6719Бх, 6720Бх, 6724Бх, 6727Бх, 6775Бх, 6779Бх, 6801—6803Бх, 6806Бх, 6809Бх, 6812—6815Бх, 6819Бх, 6854Бх, 6863Бх, 6885—6887Бх, 6901Бх, 6906Бх, 6914Бх, 7000Бх, 7020Бх, 7099Бх, 7100Бх, 7274Бх; в пром-сти 21112, 21267, 21435, 21495, 21504; 1000Мет, 1001Мет, 1038Мет, 1069—1072Мет, 1827—1832Мет; в аналитич. химии 19476, 19504, 19506, 19546, 19567, 19568; в геохимии 18445, 19037, 19048. Др. вопр. 18423, 18453, 18696, 19643, 19691, 19821, 19831

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

18715. Термодинамика и квантовая механика. Гамба (Thermodynamics and quantum mechanics. Gamba A.), Nuovo cimento, 1955, **1**, № 2, 358—360 (англ.)

В свете недавно развитой теории информации (Shannon C. E., Weaker W., Mathematical theory of communication, University of Illinois press, 1949; Теория передачи электрич. сигналов при наличии помех. Сб. переводов под ред. Н. А. Железнова Изд-во ин. лит. М., 1953) рассматривается связь термодинамики с квантовой механикой. Теория коммуникаций вводит в термодинамику новое понятие — отрицательную энтропию, измеряемую на опыте. При получении некоторых сведений (информации) о системе ее энтропия уменьшается, при этом энтропия измерительного прибора увеличивается на ту же (или большую) величину. Второй принцип термодинамики теперь формулируется так: в замкнутой системе «энтропия минус информация» либо сохраняется (обратимые процессы), либо возрастает (необратимые процессы). С точки зрения информации эксперименты разделяются на 2 класса: 1) эксперименты, выбирающие из множества значений физ. величины некоторое определенное (информация есть), 2) эксперименты, подтверждающие априорный факт (информации нет). Приводятся примеры квантовомеханич. опытов: 1) определение параметров системы, подчиняющейся ур-нию Шредингера. $U \rightarrow U_t = \exp[(-2\pi i / h) tH] U \exp[(2\pi i / h) tH]$. Неизменность энтропии следует уже из сохранения следа $S = -kSp(U \ln U) = -kSp(U_t \ln U_t)$; информаций нет. 2) возмущения системы в результате измерения собственного значения некоторого оператора $\hat{R}$. Априорный результат дается матрицей $U' = \Sigma_{n=1}^{\infty} (U\varphi_n, \varphi_n) P_{[\varphi_n]}$. Опыт редуцирует состояние, описывающееся матрицей U' к состоянию с определенным $\hat{R}$ («чистое» состояние). В результате опыта мы получаем информацию (значение заранее не известно) и соответственно этому энтропия уменьшается от $-kSp(U \ln U)$ до 0 (энтропия «чистого» состояния). Энтропия измерительного прибора увеличивается на ту же (либо большую) величину. А. З.

18716. О термодинамике необратимых процессов. Жибер (Sur la thermodynamique des phénomènes irréversibles. Gibert René), C. r. Acad. sci., 1953, **236**, № 22, 2145—2147 (франц.)

Автор показывает, что основные ур-ния термодинамики необратимых процессов являются прямыми следствиями ур-ния Клаузиуса. Система i, в которой протекают необратимые процессы, взаимодействует с одной или многими системами e, в которых процессы обратимы. Если dQ_e — теплота, переданная обратимым образом от e к i, то возрастание энтропии системы i $dS_i = dQ_e / T_e + dS'$, где $dS' \geqslant 0$ — возрастание энтропии i вследствие необратимых процессов. Так как $dQ_e / T_e = -dS_e$, то $dS' = dS_e + dS_i$. Если система i находится в стационарном состоянии, в котором значения всех переменных состояния в каждой точке системы можно считать постоянными, то $dS_i' = 0$ и $dS' = dS_e = \Sigma_p X_p dx_p$, где x_p и X_p — переменные (экстенсивности и интенсивности), характеризующие систему e. Отсюда $dS' - d(\Sigma_p X_p x_p) = -\Sigma_p x_p dX_p$, $\partial x_p / \partial X_q = \partial x_q / \partial X_p$ и $(d/dt)[(\partial x_p / \partial X_q)] = (d/dt)[\partial x_q / \partial X_p)]$. В стационарном состоянии X_p не зависят от времени. Положив $dx_p / dt = J_p$, автор получает $\partial J_q / \partial X_p = \partial J_p / \partial X_q$, т. е. соотношения Онзагера. Считая J_p линейными функциями X_q, т. е. $J_p = \Sigma_q L_{pq} X_q$, автор получает условие симметрии (соотношение взаимности) $L_{pq} = L_{qp}$. М. В.

18717. Стационарные состояния химических систем и соотношения Жибера. Пенелу (Les états stationnaires des systèmes chimiques et les relations

XUM

réciproques de Gibert. Pénelоux André), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 7, 794—796 (франц.)

Линейная связь между скоростями ν хим. р-ций и сродством A справедлива лишь вблизи состояния равновесия (Prigogine Outer, Herbo J. Phys. Colloid Chem., 1948, 52, 321; Manes M., Hofer L. J. E., Weller S., J. Chem. Phys., 1950, 18, 1355). Следовательно, соотношения взаимности Онзагера также справедливы лишь вблизи равновесия. Для неравновесных стационарных процессов справедливы более общие соотношения Жибера (см. предыдущий реф.), применимые к хим. системам, в которых сродство не близко к нулю. В системах с однородной т-рой их можно записать в виде $\partial \nu_i / \partial (A_i / T) = \partial \nu_j / \partial (A_i / T)$. Автор представляет ν в виде ряда Тейлора и рассматривает скорости возрастания энтропии σ. Если для бесконечно малого изменения вблизи стационарного состояния $d\sigma = 0$, то выражения для ν имеют вид, указанный ранее (Onsager L., Phys. Rev., 1931, **37**, 405; **38**, 2265); если $d\sigma \neq 0$, то для такого стационарного состояния частные производные ν по сродству имеют разрывы. В. С.

18718. Феноменологическая теория диффузии Соре. Бирлейн (A phenomenological theory of the Soret diffusion. Bierlein James A.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 1, 10—14 (англ.)

На основе феноменологич. соотношений и ур-ния непрерывности выведено общее ур-ние для самодиффузии в бинарной жидкой системе, справедливое при любом составе смеси и учитывающее ее термич. расширение. Дано приблизительное решение этого ур-ния. Для обычных физ. пределов параметров решение сведено к рабочему ур-нию:

$$n = n_0 [1 + p (1 - n_0) (1/2 - \xi) - (4p / \pi^2) (1 - n_0) \times \times (\cos \pi\xi) \exp (- t / \theta)].$$

Здесь n — молярная доля компонента, диффундирующего к нижней холодной стенке, D — коэфф. диффузии в $см^2/сек$, $\xi = x / a$ (x — расстояние от нижней стенки, a — расстояние между стенками в $см$), t — время, $p = \sigma\tau$ (τ — разность т-р стенок в градусах, $\sigma = D' / D$ — коэфф. Соре, D' — коэфф. тепловой диффузии) и $\theta = a^2 / \pi^2 D$. Предложен метод обработки опытных данных. Полученные результаты сравнены с упрощенными решениями, опубликованными ранее (Groot S. R., de, Physica, 1942, 9, 699). Б. К.

18719. Теория термодиэлектрического эффекта. Гросс (Theory of thermodielectric effect. Gross B.), Phys. Rev., 1954, **94**, № 6, 1545—1551 (англ.)

Название «термодиэлектрический эффект» предлагается для явления, обнаруженного ранее (J. Costa Ribeiro, Anais Acad. brasileira cienc., 1945, **17**, № 2, 2, 3; 1950, **22**, 321) и заключающегося в появлении э. д. с. на границе некоторых непроводящих твердых тел и их расплавов, если в ходе плавления (или кристаллизации) граница фаз перемещается. Возникающая э. д. с. пропорциональна скорости перемещения границы фаз и температурному градиенту. Рассматривается плоский конденсатор, наполненный частью твердым диэлектриком, частью — его расплавом, причем последний считается электролитом. Граница фаз параллельна обкладкам конденсатора и перемещается из-за наличия температурного градиента. В предположении, что граница между фазами представляет собой потенциальный барьер для ионов, причем высота барьера и глубина уровней потенциальной энергии по обе его стороны считаются различными для положительных и отрицательных ионов, дается элементарная теория возникновения э. д. с. В ходе плавления (или кристаллизации) граница между фазами перемещается, что влечет за собой появление избыточных зарядов по обе ее стороны: поверхностных в диэлектрике и объемных в электролите. Рассчитываются распределение поля и зарядов в системе, а также э. д. с., полный ток и разность потенциалов на электродах при постоянной скорости перемещения границы между фазами. Дано качественное сравнение с эксперим. данными. И. Ф.

18720. Анизотропия атомных колебаний и теплоемкость слоистых цепных структур. Тарасов В. В., Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 2, 307—310

Результаты развитой автором квантовой теории цепных и слоистых структур (Докл. АН СССР, 1945, **46**, 22; 1947, **58**, 577; Ж. физ. химии, 1950, **24**, 111) приложены к анализу эксперим. данных для графита, BN, Ga и $MnCl_2$ (слоистые структуры) и политетрафторэтилена (цепная структура). Данные для Ga и $MnCl_2$ (металлич. и ионные связи) удовлетворяют условиям, выведенным для изотропных колебаний; для остальных в-в (ковалентные связи) колебания анизотропны. Обращено внимание на то, что в ряде работ (РЖХим, 1954, 44401; Gurney R. W., Phys. Rev., 1952, **88**, 465) не рассматривается вопрос о величине теплоемкости при той т-ре, при которой начинается отклонение от T^3-закона, хотя по этому признаку можно решить вопрос о числе колебательных степеней свободы, возбужденных при низких т-рах. В. У.

18721. К графическим методам определения термодинамических свойств органических соединений. Маслов П. Г., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 1, 62—69

Описан графич. метод определения температурной зависимости (в интервале 250—3000°K) изобарного потенциала ΔZ°, константы хим. равновесия K_p° и теплот образования ΔH_T^0 паров органич. соединений. Метод основан на том, что при заданной т-ре доля свойства, приходящаяся на каждую группу CH_2 в цепочке соединения, пропорциональна ее длине. Из опытных данных для 1—2 членов данного класса соединений можно получить полуэмпирич. закономерность для всего класса в том же интервале т-р. Метод иллюстрирован несколькими примерами для отдельных членов некоторых гомологич. рядов углеводородов. Ю. М.

18722. Термодинамические свойства этилена. Крамер (Thermodynamische Eigenschaften von Äthylen. Cramer F.), Chem. Technik, 1955, **7**, № 2, 68—82 (нем.)

На основе опубликованных ранее (Michels A., Geldermanns M., Physica, 1942, **9**, 967) данных по сжимаемости вычислены и представлены графически $t - S$, $t - H$, $H - S$ и $P - V - T$ диаграммы этилена в интервалах т-р от —150 до +150° и давлений 0,02—3000 *атм*. Описан метод расчета. Ю. М.

18723. Восстановление окислов щелочноземельных металлов метаном. Уагенер (Reduction of alkaline earth oxides by methane. Wagener J. C. S.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 1, 204 (англ.)

Найдено, что применение CH_4 для активирования оксидных катодов при 1075°K дает положительный эффект при давлениях CH_4, меньших $5 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст. В противном случае начинается отравление катода (РЖХим, 1955, 25709). Автор объясняет это явление диссоциацией CH_4 и оседанием углерода на поверхности катода. Углерод удаляется, если давление пара CO (образующейся при восстановлении окислов щел.-зем. металлов катода) ниже равновесного при данной т-ре. С этой точки зрения обсуждаются работы других авторов (РЖХим, 1956, 12433; Hannay и др., J. Appl. Phys., 1949, **20**, 669). В. Ф.

18724. Использование радиоактивного иода для определения констант равновесия в системах этилен — иод — 1,2-дииодэтан. Эйбрамс, Дейвис (Use of radioactive iodine to determine equilibrium

constants in ethylene-iodine-1,2-diiodoethane systems. Abrams Albert, Davis Thomas W.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 5993—5995 (англ.)

Равновесие в газовой фазе между C_2H_4, J_2 и 1,2-дииодэтаном (I) исследовалось с помощью радиоактивного иода при т-рах 280—370°K. Показано, что в условиях опытов можно пренебречь изотопным эффектом и влиянием радиации на равновесие. Зависимость константы равновесия диссоциации I имеет вид: $\lg K_p = -11\,500/4{,}58\,T + 6{,}88$. $\Delta H^0 = 11{,}5$ *ккал/моль*; $\Delta F^0 = 2{,}1$ *ккал/моль*; $\Delta S^0 = 31{,}2$ энтр. ед.; при 25° для I $S_0^0 = 83{,}2$ энтр. ед. Результаты совпадают с опубликованными ранее данными (Cuthbertson G. R., Kistiakowsky G. B., J. Chem. Phys., 1935, **3**, 631) и результатами для низких т-р (Mooney R. B., Ludlam E. B., Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 1929, **49**, 160). А. Р.

18725. Термодинамические свойства растворов. He^3-He^4. Нанда (Thermodynamic properties of He^3 and He^4 solutions. Nanda V. S.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 3, 571—577 (англ.)

Термодинамика смешения He^3 и He^4 исследована на основе существующих теорий. Теория Де Бура и Гортера (de Boer J., Gorter C. G., Physica, 1950, **16**, 225) видоизменена с учетом неидеальности жидкости выше λ-точки; вычислены свободная энергия и энтропия смешения, а также другие термодинамич. величины, характеризующие смешение. Теоретич. давление пара сопоставлено с измерениями точки росы (Sommers H. S., Jr., Phys. Rev., 1952, **88**, 113). Показано, что основные черты явлений могут быть объяснены только с помощью приближения Де Бура, Гортера и Такониса (K. W. Taconis, Abstracts of the Third International Conference on Low Temperature Physics and Chemistry, Rice Institute, 1953), хотя теории, опирающиеся на предпосылки Такониса, во многом не согласуются с данными по давлению пара (Sommers H. S., Jr. Phys. Rev. 1952, **88**, 113). Это не дает возможности сделать определенный выбор теории. Окончательно установить правильность какой-либо теории можно только после эксперим. изучения изменения теплоты смешения с т-рой и конц-ией. А. А.

18726. Реакция равновесия между кальцием, магнием и их расплавленными хлоридами. Остертаг (Réaction d'équilibre entre le calcium, le magnésium et leurs chlorures fondus. Ostertag Hélène, m-lle) C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 10, 1085—1087 (франц.)

Изучено равновесие $Ca + MgCl_2 \rightleftarrows Mg + CaCl_2$ при 860 и 1000°С. Путем термодинамич. расчета найдено: $\lg K_p = \frac{10\cdot 350}{T} + 2{,}373\lg T - 8{,}704$, $K_p = [Mg]\times[CaCl_2]/[Ca][MgCl_2] = 6{,}4\cdot 10^6$ при 1000° и $48\cdot 10^6$ при 860°. Равновесие изучено экспериментально путем взбалтывания в течение 1 часа, последующей закалки и анализа металлич. и солевого слоев расплавленных смесей Mg с $CaCl_2$ Mg со смесью $CaCl_2$ и $MgCl_2$, смеси Mg и Ca с $CaCl_2$. Экспериментально полученные константы равновесия порядка $2\cdot 10^2$ при 1000° и 10^2 при 860°. Расхождение с теоретич. значениями объяснено неточностями хим. анализа. При 1000° и содержании Ca в металлич. фазе от 1,5 до 40%, его растворимость в солевом слое составляет 6 Ca на 100 $CaCl_2$. При дальнейшем увеличении содержания Ca в металлич. фазе его растворимость в солях резко увеличивается. Предполагают, что ход кривой растворимости связан с возможным расслаиванием Ca и Mg при 1000°. Н. В.

18727. Об одной универсальной эмпирической приближенной формуле для давления насыщенного пара. Вальдшмидт (Über eine allgemeingultige empirische Näherungsformel für den Sättigungsdampfdruck. Waldschmidt Ernst), Z. angew. Phys., 1954, **6**, № 7, 313—318 (нем.)

Предлагается приближенное эмпирич. ур-ние $\lg P = 6 - 6\,\{(T_к/T) + a[(T_к/T) - 1]\}$, в котором $T_к$ — нормальная т-ра кипения и a — постоянная для каждого в-ва. Ур-ние применимо от крит. т-ры до т-р, несколько ниже точки отвердевания. Значительные отклонения для некоторых в-в (органич. к-ты, сера и др.) автор связывает с возможным изменением величины молекул. Предлагаемое ур-ние и некоторые связанные с ним соотношения рассмотрены на большом эксперим. материале для элементов и неорганич. и органич. соединений. М. К.

18728. О концентрированных жидких смесях. I. Интерполяция по Маргулесу и ее обобщение. Музиль, Брейтенхубер (Über konzentrierte flüssige Mischungen. I. Die Interpolation nach Margules und deren Verallgemeinerung. Musil A., Breitenhuber L.), Z. Electrochem., 1953, **57**, № 6, 423—426 (нем.)

Предложены следующие ф-лы для коэфф. активности компонентов бинарной жидкой смеси, являющиеся обобщением ф-л Маргулеса: $\ln f_1 = (\alpha_0 - 1)\ln x_1 + \alpha_1 x_2 + {}^1/_2\,\alpha_2 x_2^2$; $\ln f_2 = (\alpha_0 - \alpha_1 - 1)\ln x_2 - \alpha_1 x_1 + {}^1/_2\alpha_2 x_1^2$, где x_1 и x_2 — мол. доли компонентов, α_0, α_1, α_2 — коэфф., подбираемые по кривой полного давления пара смеси в функции x_1. На примере смеси этиловый спирт — *н*-гептан показано, что эти ф-лы даже в упрощенном виде (при $\alpha_1 = 0$) дают значительно лучшее совпадение вычисленных и эксперим. кривых парц. давления пара компонентов в функции x_1, чем предложенные другими авторами ф-лы. По мнению авторов, предложенные ими ф-лы применимы в случае хим. взаимодействия между компонентами смеси. Н. Ф.

18729. Испарение TiN и ZrN. Хок, Динглди, Джонстон (The vaporisation of TiN and ZrN. Hoch Michael, Dingledy David P., Johnston Herrick L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 304—306 (англ.)

Измерены эффузионным методом Кнудсена (описание установки см. РЖХим, 1955, 45460) скорости испарения TiN и ZrN между 1987—2241°K и 2236—2466°K, соответственно. Исследованный образец TiN содержал (в%) 77,5 Ti, 18,0 N и 4,5 примесей (Ca, Mg, Si). Во время обезгаживания при 1750° в течение 2,5 час. образец весом в 500 *мг* потерял в весе 25 *мг*, что приблизительно соответствует весу присутствующих примесей. ZrN получен нагреванием ZrH_2 в токе азота при 1050° в течение 21 часа. Отношение Zr : N в полученном образце 1 : 0,979, потеря в весе 500 *мг* образца во время обезгаживания при 1500°—6 *мг*. При проведении опытов (эксперим. данные приведены в виде таблиц) найдено, что сконденсированное после испарения обоих нитридов в-во аморфно, ZrN теряет больше неконденсирующихся в-в, чем TiN, скорость испарения TiN составляет $^1/_4$ скорости испарения Ti (РЖХим, 1954, 44404), а скорость испарения ZrN в 10 раз больше скорости испарения Zr (Skinner G. B. и др., J. Amer.. Chem. Soc., 1951, **73**, 174). Отсюда авторы заключают, что TiN испаряется в виде газообразного Ti и N_2, а ZrN разлагается до твердого Zr и N_2. Рассчитаны парц. давления Zr и Ti, константы равновесия и теплоты р-ций $ZrN_{(тв)} \rightarrow Zr_{(тв)} + {}^1/_2N_2$ $\Delta H = 79{,}53$ *ккал/моль*; $TiN_{(тв)} \rightarrow Ti_{газ} + {}^1/_2N_2$ $\Delta H = 191{,}20$ *ккал/моль*. Стандартная теплота образования TiN $\Delta H^0_{298} = 79{,}4$ *ккал/моль*, ZrN $\Delta H^0_{298} = 80{,}43$ *ккал/моль* Н. Л.

18730. Общее давление над некоторыми бинарными жидкими смесями. Нефф, Хикман (Total pressure over certain binary liquid mixtures. Neff

XUM

Joseph A., Hickman James B.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 1, 42—45 (англ.)

Приводятся результаты измерений общего давления при различных т-рах в бинарных системах перфторгептан (I)-*н*-гептан (II) (50, 55 и 60°), I-3-метилгептан (III) (60, 65, 70 и 80°), четыреххлористый углерод-III (25, 35, 50 и 60°) и четыреххлористый титан-II (50 и 60°). Рассматривается применимость теории регулярных р-ров к бинарным смесям, образованным углеводородами и другими неполярными в-вами. Общее давление, рассчитанное по ур-ниям для регулярных р-ров, отклоняется от измеренного в пределах, превышающих эксперим. погрешности. Показано, что поведение нерегулярных р-ров углеводородов в других неполярных в-вах удовлетворительно описывается ур-ниями Гильдебранда при использовании эмпирич. значения фактора растворимости для углеводорода. В. К.

18731. Абсорбция газа отдельными каплями во время их образования. Гротхёйс, Крамерс (Gas absorption by single drops during formation. Groothuis H., Kramers H.), Chem. Engng Sci., 1955, **4**, № 1, 17—25 (англ.; резюме франц.)

Исследована кинетика абсорбции SO_2 при 20° отдельными каплями воды и нормальных алканов— C_7H_{16} C_9H_{20}, $C_{10}H_{22}$, $C_{12}H_{26}$, $C_{16}H_{34}$. Капли образовывались на конце капилляра за 1—40 сек. Скорость поглощения во всех жидкостях определяется диффузионной теорией. Для очень больших и очень малых скоростей образования капель наблюдаются отклонения от указанной теории. Б. З.

18732. Кинетика фазового превращения в переохлажденных растворах. Растоги, Чаттерджи (Kinetics of phase transformation in supercooled solutions. Rastogi R. P., Chatterji A. C.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 1, 1—3 (англ.)

Измерена линейная скорость кристаллизация в переохлажденных р-рах твердых тел в жидкостях при разных степенях пересыщения; она растет с увеличением последней и достигает для разных в-в величины одинакового порядка (нескольких *см/мин*). В случае водн. р-ра тиосульфата натрия наблюдался максимум скорости кристаллизации (5,31 *см/мин*) при 7,8° (т-ра насыщения ~70°), после чего эта скорость опять убывала. Результаты трактуются (качественно) на основе теории двумерной кристаллизации Я. И. Френкеля (Кинетическая теория жидкостей, 1945). В. У.

18733. Форма кривой сосуществования вблизи критической температуры. Райс (Shape of the coexistence curve near the critical temperature. Rice O. K.) J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 1, 164—168 (англ.)

Показано, что поскольку в случае двойных жидких систем градиент конц-ии очень мал: $(dx_i/dh)/x_i \approx Mg/RT \approx 0{,}4 \cdot 10^{-5}$ *см*$^{-1}$ при мол. весе $M \approx 100$ и $T \approx 300$°K, то диффузия в гравитационном поле ничтожна; поэтому при рассмотрении вопроса о кривой сосуществования (КС) можно совершенно пренебречь влиянием гравитации. Данные, вытекающие из прямого определения КС (Rowden R. W., Rice O. K., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1423) системы циклогексан — анилин, сопоставлены с данными из измерений плотностей сосуществующих фаз (РЖХим, 1955, 51460). Построен график, подтверждающий прежний теоретич. вывод автора (J. Chem. Phys., 1947, **15**, 314; J. Phys. Coll. Chem., 1950, **54**, 1293; см. также Mayer J. E., Harrison S. F., J. Chem. Phys. 1938, **6**, 87, 101), что КС имеет уплощённую вершину, т. е. что при $T = T_{кр}$ имеется совокупность крит. плотностей (или конц-ий); в данном случае при $0{,}42 \leqslant x_i \leqslant 0{,}46$, где x_i— мол. доля анилина, переход от однофазной системы к двухфазной происходит при одной и той же, с точностью до ~0,001°, т-ре). Обсуждается также случай равновесия жидкость—газ в однокомпонентной системе, где гравитационный эффект существенен. Указывается, что область плотностей, для которых (как сообщалось в ряде работ) мениск исчезает внутри трубки, так мала, что измерения КС должны были бы производиться с температурным контролем порядка 0,0001°. Только в недавней работе Лоренцена (РЖХим, 1956, 9323) с CO_2 это требование соблюдалось. Его данные позволяют считать, что вершина КС имеет короткий плоский участок, но они еще недостаточно определенны для окончательного решения этого вопроса. В. У.

18734. Соотношение между изотермами и кривой сосуществования в критической области. Райс (Relation between isotherms and coexistence curve in the critical region. Rice O. K.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 1, 169—173 (англ.)

Используя обычные соотношения между частными производными термодинамич. параметров, а также ур-ние Клапейрона — Клаузиуса, автор выводит общую зависимость между ходом изотерм вдоль кривой сосуществования (КС) жидкости и газа и формой этой кривой: если она вблизи крит. точки имеет форму, задаваемую ур-нием $T - T_{кр} = -a\,|\rho_{кр} - \rho|^n$, где ρ — плотность, n — константа (автор считает $n \approx 3$), то крит. изотерма дается ур-нием $P - P_{кр} = a\,(\partial^2 P/\partial T \partial \rho)_{кр} \times (\rho - \rho_{кр})\,|\rho - \rho_{кр}|^n$; при этом предполагается, что $(\partial^2 P / \partial T\, \partial \rho)_{кр}$ конечно и непрерывно и примерно постоянно в рассматриваемой области. Если вершина КС имеет плоский горизонтальный участок, на что ранее указывал автор (см. предыдущий реф.), то ур-ние несколько видоизменяется (разумеется, для неплоской части; для плоской части $P - P_{кр} = 0$). Однако рассмотрение эксперим. изотерм в крит. области (РЖХим, 1956, 9264, 9265 для ксенона и РЖХим, 1956, 9323 для CO_2) не позволяет сделать определенного вывода о форме КС. Кроме того, $\partial^2 P / \partial T\, \partial \rho$ оказывается более или менее постоянным только в ограниченной области плотностей ($0{,}95 < \rho / \rho_{кр} < 1{,}05$), и вне этой области наклон изотерм больше, чем это следует из ур-ния; но порядок величин все же соблюдается. Показано также, что C_v испытывает разрыв при переходе от двухфазной области (где она много больше, так как включает теплоту парообразования) к однофазной; величина скачка вдоль КС определяется ур-нием $\delta C_v/T = (\partial^2 P / \partial T \partial \rho)_{кр} / an\rho^2 \times |\rho_{кр} - \rho|^{n-2}$, так что при $n > 2$ вблизи крит. точки $\delta C_v \to \infty$. В. У.

18735. Критические явления в системе триэтиламин — вода. Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Линшиц Л. Р., Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 4, 737—740

Описанным ранее методом (РЖХим, 1955, 39724) изучена зависимость объемов системы триэтиламин — вода различных составов от т-ры вблизи крит. точки. Учитывая чрезвычайную чувствительность указанной системы даже к следам CO_2, авторы проводили все подготовительные работы в условиях, исключающих контакт исследуемых р-ров с воздухом лаборатории. Построенная по точкам переломов на эксперим. кривых $v - T$ (v — уд. объем) пограничная кривая $T - x_2$ (x_2 — вес. доля триэтиламина), в противоположность сложившемуся мнению, является параболой и совершенно не имеет плоского участка, что находится в соответствии с ранее опубликованными выводами (Кричевский И. Р., Докл. АН СССР, 1952, **83**, 435), основанными на существовании в крит. точке скачка теплоемкости (c_p), имеющего конечное значение для исследованной системы (Семенченко В. К., Скрипов В. П., Ж. физ. химии 1951, **25**, 362; РЖХим, 1955, 3436). Крит. кон-

станты изученной системы: $t_{кр} = 17,80 \pm 0,01°$; $x_{2кр} = 0,261 \pm 0,002$; $v_{кр} = 1,0656 \pm 1 \cdot 10^{-4}$ *см³/г*. Максим. значение скачка производной $(\partial v / \partial T)_{p,\, x_2}$ при переходе системы из гомог. состояния в гетерог., найденное из полученных данных, не приходится на крит. точку, вопреки утверждению теории обобщенных крит. явлений (Семенченко В. К., Докл. АН СССР, 1952, **87**, 441). Величины скачков c_p и производной $(\partial v / \partial T)_{p,\, x_2}$, рассчитанные из опытных данных, находятся в удовлетворительном согласии с их значениями, вычисленными на основании указанных ранее ур-ний (Кричевский И. Р., Докл. АН СССР, 1952, **83**, 435). Основываясь на конечном значении скачка c_v для двух однокомпонентных систем: этилен (Pall D. B., и др., Can. J. Res., 1938, **16**, S. B., 230) и CO_2 (Michels A., Strijland J., Physica, 1952, **18**, 613), авторы утверждают, что пограничная кривая равновесия жидкость — пар вблизи крит. точки является в этих случаях также параболой. Ю. З.

18736. О критических явлениях и фазовых переходах II рода. Семенченко В. К., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, **26**, 56—61

Доклад, прочитанный 7 апреля 1953 г. в Моск. об-ве испытателей природы; содержит изложение опубликованных ранее работ автора (см. РЖХим, 1954, 44391; 1956, 373; предыдущий реф.) В. У.

18737. Фазовые переходы II рода и критические явления. V. О максимуме теплоемкости в критической области расслаивания двойных жидких систем. Скрипов В. П., Семенченко В. К., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 1, 174—184

В специально сконструированном адиабатич. калориметре, позволяющем вести измерения без перемешивания, изучена теплоемкость системы триэтиламин— вода (33,5 вес.% триэтиламина) в крит. области расслаивания (т. крит. = 19,3°). Обнаруженный авторами в крит. точке максимум теплоемкости имеет λ-образную форму, характерную для фазовых переходов II рода. В р-рах с конц-иями, отклоняющимися в обе стороны от крит., наблюдались максимумы меньшей величины и остроты. Методом охлаждения исследована теплоемкость системы нитробензол — гептан (46 мол.% нитробензола). В этом случае также обнаружен максимум теплоемкости в крит. точке (т. крит.= 19°). Надежность метода охлаждения проверена на системе триэтиламин— вода. Проанализированы причины, не позволившие Х. И. Амирханову и И. Г. Гурвичу (РЖХим, 1955, 15915) обнаружить изменение теплоемкости системы фенол — вода в крит. области. В связи с необоснованными, по мнению авторов, выводами И. Р. Кричевского (Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, Госхимиздат, М.— Л., 1952) рассмотрена роль поверхностного натяжения при определении теплоемкости. При обсуждении эксперим. результатов авторы подчеркивают, что развиваемые одним из них взгляды не требуют отказа от классич. теории крит. явлений, а показывают ненужность представлений о фазовых переходах II рода, являющихся частным случаем этих явлений. См. также РЖХим, 1956, 373. Ю. З.

18738. Фазовые переходы II рода и критические явления. VI. Влияние малых примесей на теплоемкость системы триэтиламин — вода в критической области расслаивания. Семенченко В. К., Скрипов В. П., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 1, 194—197

Измерена в крит. области расслаивания теплоемкость смеси триэтиламин — вода крит. состава (34 вес.% триэтиламина) в зависимости от малых (0,18—0,63 вес.%) добавок иодистого тетраметиламмония (I) и изоамилового спирта (II). В соответствии с ранее опубликованными результатами (РЖХим, 1955, 1816) I действовал как поверхностноактивное в-во, повышая крит. т-ру, II вел себя как инактивное в-во, понижая ее. Оба в-ва понижали величину максимума теплоемкости. Авторы предполагают, что внесение в крит. смесь посторонних примесей всегда приводит к снижению величины и остроты крит. аномалий теплоемкости. Измерения, проведенные со смесью триэтиламин — вода, значительно отличающейся по конц-ии от крит. (23,8 вес.% триэтиламина), показали, что в этом случае примесь не влияет заметно на величину максимума. Специально поставленные опыты по сравнению хода теплоемкости при повторных измерениях с ее первоначальной кривой свидетельствуют о наличии температурного гистерезиса, проявляющегося по-разному в зависимости от конц-ии смеси. Все измерения проводились на установке, описанной ранее (см. предыдущий реф). Ю. З.

18739. Атомистическая интерпретация плавления простых соединений. Уэйл (Atomistic interpretation of the melting of simple compounds. Weyl W. A.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 2, 147—151 (англ.)

Рассмотрены закономерности в т-рах плавления простых неорганич. соединений (солей, окислов и т. п.) в связи со структурой в-в. И. Л.

18740. Мезоморфизм и химическое строение. Часть II. *Транс-п-н*-алкоксикоричные кислоты. Грей, Джонс (Mesomorphism and chemical constitution. Part II. The *trans-p-n*-alkoxycinnamic acids. Gray G. W., Jones Brynmor), J. Chem. Soc., 1954, May, 1467—1470 (англ.)

Ранее описанным методом (РЖХим, 1955, 9792) изучены мезоморфные превращения 13 *транс-п*-(*н*-алкокси)-коричных к-т (I), приготовленных конденсацией *п*-(*н*-алкокси)-бензальдегидов с малоновой к-той в пиридине. Сравнение мезоморфных свойств I с мезоморфизмом *п*-(*н*-алкокси)-бензойных (РЖХим, 1955, 234) и 6-(*н*-алкокси)-нафтойных к-т (II) (часть I, РЖХим, 1955, 21206) обнаруживает значительную аналогию: а) как и у последних, низшие члены ряда I (вплоть до октил-кислоты) могут существовать лишь в нематическом состоянии, высшие (гексадецил- и оксидецил-кислоты) только в смектическом, а промежуточные члены в обоих состояниях; приведены соответствующие т-ры перехода I; б) для обоих типов к-т температурная область стабильности мезофаз уменьшается с увеличением длины углеродной цепи; в) как и у II, график для I в координатах верхняя т-ра перехода — число атомов С представляет собой две плавные кривые (верхняя — эфиры с четным числом атомов С в алкильной группе и нижняя — с нечетным); эти кривые постепенно падают, совпадая, наконец, с возрастающей кривой, проходящей через точки перехода от смектич. к нематич. и от смектич. к изотропному состояниям для нонил- и октадецилзамещенных к-т. В отличие от монотропной смектич. фазы 6-(*н*-нонилокси)-нафтойной к-ты смектич. фаза *транс-п*-(*н*-нонилокси)-коричной к-ты энантиотропна. По ряду II—I—*п*-(*н*-алкокси)-бензойные к-ты температурная область стабильности мезофаз уменьшается. Обсуждены причины отклонения полученных результатов от опубликованных ранее (Bennett, Brynmor, J. Chem. Soc., 1939, 420). Предполагается частичная изомеризация I под действием солнечного света и тепла, что приводит к изменению их мезоморфич. свойств. М. Л.

18741. Исправление в статье «Возможность существования переходной точки между β- и γ-серой». Брэдли, Хартсхорн, Таскри (Erratum. Bradley R. S., Hartshorne N. H., Thackray M.) Nature, 1954, **173**, № 4402, 476 (англ.) К РЖХим, 1955, 45473.

18742. О свойствах бинарных смесей. I. Влияние образования соединения на коэффициенты активности и активности. Хёгфельд (On the properties

of binary mixtures. I. Influence of compound formation on activity factors and activities. Högfeldt Erik), Arkiv kemi, 1954, **7**, № 4, 315—337 (англ.)

Теоретически изучено комплексообразование в бинарных смесях с целью выяснить, насколько кривые активности и коэфф. активности отражают механизм взаимодействия компонентов. При этом для простоты не приняты в расчет другие возможности отклонений р-ров от идеального поведения, напр. силы Ван-дер-Ваальса. Из всех возможных механизмов образования соединения A_pB_q между компонентами A и B рассмотрены 2 случая: 1) образование соединения A_uB_v, которое является единственным или ассоциирует до более крупных агрегатов $(A_uB_v)_n$; 2) образование соединения AB_n. Автор вывел ряд простых соотношений, позволяющих сделать заключение относительно механизма взаимодействия компонентов, исходя из обычных графиков активности и коэфф. активности в зависимости от мольной доли компонентов. Эти соотношения дают возможность: различить 1) и 2) случаи; обнаружить, имеется ли в системе более одного соединения; во многих случаях определить величины u и v и при условии $u=1$ или $v=1$ рассчитать величину константы равновесия образования A_uB_v из предельных значений коэфф. активности. Показано также, как образование соединения влияет на форму кривых давления пара при равновесиях пар — жидкость и на коэфф. распределения в ионообменных равновесиях. Ю. Т.

18743. О законе Генри. Эберт, Колер (Zur Kenntnis des Henryschen Gesetzes. Ebert L., Kohler F.), Monatsh. Chem., 1953, **84**, № 1, 181—192; Sitzungsber. Österr. Acad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl. Abt. IIb, 1953, **162**, № 1—2, 181—192 (нем.)

Рассматривается ход коэфф. активности для бесконечно разб. бинарных смесей, в частности в связи с вопросом о применимости законов Генри и Рауля. Значение $d\ln f_2/dx_2$ (f_2 и x_2 — соответственно коэфф. активности и мольная доля растворенного в-ва) не падает до нуля при равной конц-ии растворенного в-ва в паре и р-ре. Утверждение, что оба предельные закона справедливы с одинаковым приближением в одной и той же области конц-ий, не всегда справедливо. Пользуясь ур-нием Дюгема — Маргулеса, авторы разбивают бинарные р-ры на 6 классов, причем предполагается, что закон Генри применим только к некоторым из этих классов. Chem. Abstrs, 1953, **47**. № 16. 7864; W. S. Horton.

18744. Граничный ход зависимости коэффициентов активности бинарной смеси. Хубер (Der Grenzverlauf der Aktivitätskoeffizienten binärer Gemische. Huber A.), Sitzungsber. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl. Abt. IIb, 1953, **162**, № 3—4, 372—383; Monatsh. Chem., 1953, **84**, № 2, 372—383 (нем.)

На основании рассмотрения хода зависимости коэфф. активности бинарных смесей f от состава x вблизи точек $x=0$ и $x=1$, обсуждаются ограничения, налагаемые граничными условиями $\lim_{x_i \to 0}(x_i f_i)=0$ (I) и $\lim_{(x_i \to 1)} f_i = 1$ (II) на величину констант c_1, c_m, c_0, c_{-m} и c_{-n} в ур-ниях зависимости f от x, предложенных ранее (см. предыдущий реф.). Зависимость коэфф. активности от состава дается ур-ниями: $A = C_1 + [c_m/(1+m/n)]\,x^{1+m/n} + \ldots$ (1); $A = C_1 + c_1 x + [c_1/(1+1/n)]\,x^{1+1/n} + \ldots$ (2); $A = C_1 + [c_{-m}/(1-m/n)]\,x^{1-m/n} \ldots (m<n)$ (3); $A = C_1 + c_{-n}\ln x + nc_{-n+1}x^{1/n} + \ldots (m=n)$ (4); $A = C_1 + [c_{-m}/(m/n-1)]\,x^{-m/n+1} + \ldots (m>n)$ (5). где $A - \ln f_1(x)$, m и n — натуральные числа. Условия I и II всегда выполняются для зависимостей (1), (2) и (3). Для соблюдения условия I в случаях (4) и (5) необходимо, чтобы соблюдались неравенства $c_{-n} > -1$ и $c_{-m} > 0$. Поскольку константа C_1 может иметь только вещественное значение, касательная к кривой общего давления в точке $x=0$ не может пересекать ось x в интервале $0 \leqslant x \leqslant 1$. Обсуждаются ограничения, налагаемые условиями I и II на величину констант при разных значениях m и n. В. К.

18745. К вопросу о виде диаграмм бинарных систем. Меерсон Л. А. Изв. АН КазССР, Сер. хим., 1955, № 8, 28—34 (резюме казах.)

Для построения диаграмм двойных систем, в которых образуется несколько соединений, применим следующий прием: для равновесной идеальной смеси определяются путем расчетов (предполагается, что зависимость свойства от состава и константа равновесия известны) величина свойства этой смеси и состав соответствующей исходной смеси. Построены некоторые типы диаграмм аддитивных свойств для бинарных систем, в которых образуются два соединения. Отмечено, что сдвиг экстремальной точки кривой состав — свойство зависит от соотношения величин свойства для соединений и констант равновесия. Л. Р.

18746. Упрощенный расчет навесок компонентов при исследовании соляных систем методом плавкости или растворимости. Коробка Е. И., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, **26**, 91—98

Изложен упрощенный расчет навесок компонентов солевых смесей при исследовании систем методом плавкости. Приведены таблицы навесок добавляемого компонента. Н. Д.

18747. Термическая эволюция глауконита. Хёбеке, Декейзер (Evolution thermique de la glauconite. Hoebeke Frans, Dekeyser Willy), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 10, 1143—1144 (франц.)

На дифференциальных термографич. кривых тщательно выделенных мелких зерен глауконита (2—5 μ) наблюдались экзотермич. эффекты при 350° и эндотермич. при 570° и ~925°. После 4—5 час. нагревания образцов глауконита при 375° отмечались потеря в весе ~4% и изменение зеленой окраски на красноватую; при этом, как показал хим. анализ, произошло полное или частичное окисление закисного железа. Эффект при 550° отвечает выделению воды из гидроксильных групп. При 935° происходит разрушение решетки и переход в Fe_3O_4, а если первичный продукт был обработан H_2O_2, то в α-Fe_2O_3. Превращение глауконита в магнетит связано, повидимому, с освобождением из его состава щелочей, кремнезема и других в-в, которые при 1100° образуют аморфное стекло. Е. К.

18748. Окисление глауконита при низких температурах. Хёбеке, Декейзер (L'oxydation de la glauconite à basse température. Hoebeke Frans, Dekeyser Willy), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 22, 2171—2173 (франц.)

В развитие предыдущей работы (см. предыдущий реф.) исследована природа термич. эффектов, отмечающихся на кривых нагревания глауконита. Экзотермич. эффект при 350° отвечает окислению кислородом воздуха двухвалентного железа в трехвалентное. Эндотермич. эффект при 570° обусловлен удалением части воды, полное удаление которой наблюдалось при нагревании при 600° в течение не менее 3 час. При 925° происходит разрушение исходной и образование новой структуры, а также, возможно, потеря воды. Н. Е.

18749. Система германий — кислород. Кандидус, Туоми (Germanium-oxygen system. Candidus E. S., Tuomi D.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 588 (англ.)

Система Ge — O_2 исследовалась рентгеноструктурным и микроскопич. анализами. Сплавы готовились нагреванием при т-рах 800—900° смеси порошкообразного Ge и гексагональной GeO_2 в атмосфере N_2. Т-ра плавления Ge (940°) не изменяется в присутствии O_2. Выше 940° находятся в равновесии две жидкие фазы: Ge и жидкость состава Ge_2O_3, дающие при закалке смесь GeO_2 + Ge. При 870° и ~60 ат.% O_2 существует эвтектика Ge + GeO_2 (гексагон.). Растворимость O_2 в Ge составляет <0,1%. Н. Г.

18750. Изучение осаждения смеси иодида и бромида серебра. Сообщение I. Рено, Пурадье (Étude de la précipitation des mélanges d'iodure et de bromure d'argent. Premier mémoire. Raynaud H., m-me, Pouradier J.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 2, 133—140 (франц.)

Для изучения зависимости структуры осадка AgBr (I) + AgJ (II) от его состава производилось осаждение добавлением в течение ~2 час. 0,1 *M* р-ра смеси KBr + +KJ к нагретому до 80° и перемешиваемому 0,1 *M* р-ру $AgNO_3$, слабо подкисленному HNO_3. Осадки I или I + II помещались для старения на 15 час. в нагретый до 70° 2*M* р-р KBr, а затем высушивались в термостате при 80°. Старение чистого II происходит в 2 *M* р-ре KJ. Установлены 3 четко обозначенных интервала конц-ий I в смеси, каждый из которых характеризуется определенной структурой осадка: а) при содержании в смеси 0—5 мол.% I осадки имеют постоянную плотность *d*, практически соответствующую *d* для II; граница в спектре отражении лишь незначительно смещена в сторону более длинных волн сравнительно с чистым II; кристаллы указанного состава обнаруживают двойное лучепреломление, свойственное гексагональному II. Все это указывает на образование твердых р-ров при малом содержании I. б) При содержании 100—58 мол.% I *d* осадка возрастает с уменьшением конц-ии I и при 58% достигает максимума; граница в спектре отражения смесей смещена в сторону более длинных волн сравнительно с I; смеси изотропны. Все это указывает на образование твердых р-ров на основе I, имеющих куб. решетку. В согласии с ранее опубликованными данными (Stasiw A., Teltow J., Z. anorgan und allgem. Chem., 1949, **259**, 143) значения параметра *a* решетки тв. р-ров, вычисленные из *d*, в предположении их куб. структуры, линейно возрастают с содержанием II до ~42% II в смеси. Отклонение предельного содержания II в тв. р-рах от ранее опубликованных данных (Wilsey R. B., J. Franklin Inst., 1925, **200**, 739) авторы объясняют различным температурным режимом приготовления образцов. в) При содержании I 4—58% *d* резко возрастает с конц-ией I, начиная с 5% I, и достигает максимума при 58% I в смеси; спектр отражения в этой области конц-ий I качественно можно считать суммой кривых отражения двух предыдущих типов. На этом основании авторы рассматривают систему как смесь двух фаз, представляющих собой твердые р-ры с предельным содержанием 4% I в первой и 42% II во второй фазе. Однако двойное лучепреломление наблюдается только у смесей, содержащих 10—15% I, и не обнаруживается в смесях при >20% I. Описанные свойства систем I+II представляют интерес, для объяснения особенностей светочувствительных эмульсий. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 24896. Н. П.

18751. Явления полимеризации и деполимеризации в фосфатно-метафосфатных системах при высоких температурах. III. Реакции конденсации кислых фосфатов двувалентных металлов. Остерхелд, Лангrат (Polymerization and depolymerzation phenomena in phosphate-metaphosphate systems at higher temperatures. III. Condensation reactions of divalent metal hydrogen phosphates. Osterheld R. K., Langguth R. P.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 1, 76—80 (англ.)

Дегидратация $Ba(H_2PO_4)_2$ (I) с заметной скоростью начинается при 240° и протекает до метафосфата II, плавящегося при 875°, через пирофосфат (III), обнаруживаемый аналитически. Рентгенограммы, снятые по ходу дегидратации при 245°, показывают, что III не появляется в виде отдельной фазы. Сохраняется структура I, в которой $2(H_2PO_4)^-$ замещены одним $(H_2P_2O_7)^{2-}$. Полифосфатов в конечном продукте нет. Рентгенограмма II идентична с таковой циклич. тетраметафосфата. При обмене Ba^{2+} из II на Na^+, в р-ре сульфата, появляются линии, отвечающие известным $(NaPO_3)_4$ и $(NaPO_3)_4 \cdot 4H_2O$. Дегидратация $Pb(H_2PO_4)_2$ начинается при 195° до циклич. тетраметафосфата (IV), через пирофосфат, обнаруживаемый рентгенографически. IV плавится при 667°. Стеклообразная фаза, получаемая быстрым охлаждением расплава, при нагревании при 375° экзотермически переходит в IV. Термич. анализом системы $Pb_2P_2O_7$ — $Pb_2(PO_3)_4$ (приведена диаграмма) показано образование тетрафосфата $Pb_3P_4O_{13}$, инконгруэнтно плавящегося при 700°, с отличной от IV рентгенограммой. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 12630. В. И.

18752. Область твердых растворов, образованных цельзианом, дибариевым трисиликатом и дисиликатом бария (санборнитом). Торопов Н. А., Галахов Ф. Я., Бондарь И. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1955, № 1, 3—8

Методом «закалки» с последующим исследованием под микроскопом и рентгеновским анализом в системе BaO — Al_2O_3 — SiO_2 установлена область тройного твердого р-ра, образованного $BaO \cdot 2SiO_2$ (санборнитом), $2BaO \cdot 3SiO_2$ (дибариевым трисиликатом) и $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (цельзианом) и определены ее границы. Величина показателей преломления для исследованной области уменьшается с увеличением содержания $BaO \cdot 2SiO_2$ и Al_2O_3. Приведено 5 политермич. разрезов с постоянным содержанием SiO_2 (45, 42, 39, 36 и 33%), характеризующих равновесные соотношения в изученной области. Т. Ш.

18753. Удельные веса и вязкость тройной системы из нитратов натрия, калия и кальция. Бергман А. Г., Рассонская И. С., Шмидт Н. Е., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, **26**, 156—163

Методом гидростатич. взвешивания изучены уд. веса расплавов системы Na, K, Ca ‖ NO_3 до 60 мол.% $Ca(NO_3)_2$ в интервале от т-ры плавления до т-ры разложения. Увеличение содержания $Ca(NO_3)_2$ резко повышает уд. вес сплавов и их вязкость. Последняя определялась в вискозиметре Оствальда, помещенном в воздушный термостат (Ахумов Е. И., Васильев Б. Б., Ж. общ. химии, 1932, **2**, 271). Построены изоденсы и изовискозы для 300, 350 и 400°, идущие почти параллельно стороне $NaNO_3$ — KNO_3. На ходе этих кривых не сказывается расположение полей кристаллизации на диаграмме состава. Л. А.

18754. Исправление к статье «Изучение реакций в твердом состоянии системы TiO_2 — Cr_2O_3 — Al_2O_3 при высоких температурах». Амлен (Errata. Hamelin Michelle, m-lle), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 8, 928 (франц.)

К РЖХим, 1956, 3408.

18755. Комплексообразование и обменное разложение во взаимной системе из фторидов и сульфатов лития и натрия. Сперанская Е. И., Бергман А. Г., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, **26**, 180—190

Визуально-политермическим и частично термографич. методами исследована взаимная система $(LiF)_2$ (I)— Na_2SO_4 (II) ⇄ $(NaF)_2$ (III) — Li_2SO_4 (IV). В двойной

XUM

системе I—IV эвтектич. точка отвечает составу (в мол. %) 72,5 IV и т. пл. 532°. Поверхность кристаллизации взаимной системы состоит из 8 полей, из них 4 отвечают двойным соединениям. Найдены 3 эвтектич. точки: e_1: 11,5 I, 25,5 II, 63 IV, т. пл. 442°; e_2 : 11,0 I; 53,5 II, 35,5 IV, т. пл. 474°; e_3 : 28 III, 48 I, 24 II; т. пл. 607° и три переходные точки: p_1: 29 I, 63,5 II, 7,5 IV, т. пл. 570°; p_2 16,0 I, 56 II, 28,0 IV т. пл. 514°; p_3 : 5 I, 32,5 II, 62,5 IV, т. пл. 476°. Система адиагональная с подчиненной диагональю. И. В.

18756. Обменное разложение во взаимной системе из сульфатов и вольфраматов лития и свинца. Беляев И. Н., Ж. общ. химии, 1955, **25,** № 2, 230—234

Исследование проведено визуально-политермическим методом. Во взаимную систему Li, Pb||SO_4, WO_4 входят следующие двойные системы: 1) Li, Pb||WO_4 — эвтектич. точка при 708° и 16,5 мол.% $PbWO_4$; 2) Li || SO_4, WO_4 — эвтектич. точка при 593° и 68 мол.% Li_2SO_4; 3) Li, Pb||SO_4 — эвтектич. точка при 632° и 22 мол.% $PbSO_4$; 4) Pb, || SO_4, WO_4 — эвтектич. точка при 995° и 50 мол.% $PbWO_4$. Стабильная диагональ Li_2SO_4 — $PbWO_4$ — эвтектич. точка при 754° и 5,5% $PbWO_4$; нестабильная диагональ Li_2WO_4 — $PbSO_4$ имеет три ветви с пересечениями при 690° и 12% $PbSO_4$ и 882° и 76% $PbSO_4$. Составы тройных эвтектич. точек при 582 и 638° не приведены. Система Li, Pb || SO_4, WO_4 является необратимо-взаимной; ниже 800° проявляется сингулярность. В ряду Li(Na,K), Pb || SO_4, WO_4 необратимость растет от K к Li, что подтверждает высказанное автором положение (РЖХим, 1954, 47827) о том, что в расплавах р-ция направлена в сторону сочетания катиона с 18- или 18 +2-электронной оболочкой и аниона, содержащего элемент с незавершенной *d*-электронной оболочкой. Н. Д.

18757. Растворимости сжатого ацетиленового газа в жидкостях. I. Растворимость сжатого ацетиленового газа в воде. Хираока (The solubilities of compressed acetylene gas in liquids. I. The solubility of compressed acetylene gas in water. Hiraoka Hiroyuki), Rev. Phys. Chem. Soc. Japan, 1954, **24,** № 1, 13—18 (англ.)

Описана аппаратура и методика эксперимента. Употреблялся C_2H_2 чистоты 99,5—99,6%. Измерения проведены при 1, 10, 20 и 30° и в интервале давл. от 5 до 40 *кГ / см*². Найдено, что коэфф. поглощения α ацетилена в воде при данной т-ре одинаков для всех давлений. Летучесть *f* C_2H_2-газа вычислена графич. интегрированием по ф-ле $\ln(f/P) = -\int_0^P dP(1-Z)/P$, $Z = PV/RT$; приводятся ее значения при 0, 10, 20, 30° и 5, 10, 15, . . ., 45 *кГ / см*². Вычислена теплота растворения *Q* (она предполагается постоянной в исследованной области т-р при $P = \mathrm{const}$) при 1,033, 5, 10, 15, 20 и 30 *кГ / см*² из ур-ния $\ln\gamma = (Q/RT) + C$, где $\gamma = \alpha f$, $C = \mathrm{const}$; она убывает с повышением давления (от 3,96 до 2,80 *кал / моль*). В. У.

18758. Растворимость надсернокислого аммония в водных растворах кислого сернокислого аммония. Василевский, Кобылчик (Rozpuszczalność nadsiarczanu amonu w wodnych roztworach kwaśnego siarczanu amonu. Wasilewski L., Kobyłszyk A.), Przem. chem., 1955, **11,** № 5, 232—235 (польск.; резюме русс., англ.)

Измерена растворимость $(NH_4)_2S_2O_8$ при +14° в водн. р-рах, содержащих различные кол-ва H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ (используются при электролитич. получении $(NH_4)_2S_2O_8$). Растворимость $(NH_4)_2S_2O_8$ резко падает по мере увеличения конц-ии $(NH_4)_2SO_4$, а также при возрастании содержания H_2SO_4 сверх молярного отношения $H_2SO_4 : (NH_4)_2SO_4 = 1 : 1$. Т. А.

18759. Молекулярная и ионная растворимость диметилглиоксимина никеля. Кристоферсон, Санделл (The molecular and ionic solubility of nickel dimethylglyoximate. Christopherson Howard, Sandell E. B.), Analyt. chim. acta, 1954, **10,** № 1, 1—9 (англ., резюме франц., нем.)

Определена растворимость диметилглиоксима в воде и водн. р-рах NaCl при 25°; растворимость подчиняется ур-нию Сеченова. Приведены величины растворимости для диметилглиоксима H_2Dx и Ni^{+2}-диметилглиоксимина $Ni(HDx)_2$ при 25° в водн. р-рах солей с ионной силой $\mu = 0{,}05M$ и различными значениями pH. Зависимость растворимости S_{H_2Dx} от $^1/a_{H^+}$ представляет прямую, откуда, принимая во внимание, что $S_{H_2Dx} = [H_2Dx]_{насыщ} + K'_{H_2Dx}[H_2Dx]_{насыщ}/a_{H^+}$, где $K'_{H_2Dx} = a_{H^+}[HDx]^-/[H_2Dx]$, графически найдены $[H_2Dx]_{насыщ} = 5{,}43\cdot10^{-3}M$, $K'_{H_2Dx} = 2{,}6\cdot10^{11}$ или, учитывая коэфф. активности, $K = 2{,}2\cdot10^{-11}$. Эти данные показывают, что, по крайней мере, до pH=11 вторая константа диссоциации H_2Dx не имеет существенного значения. Молекулярная растворимость $Ni(HDx)_2$ составляет $9{,}7\cdot10^{-7}\,M$. Произведение растворимости $L_{Ni(HDx)_2} = 4{,}3\cdot10^{-24}$ и произведение активностей $L_{Ni(HDx)_2} = 1{,}8\cdot10^{-24}$. Постоянство $L_{Ni(HDx)_2}$ в области pH 2—5, а также независимость величины молекулярной растворимости от pH при pH 6—9 показывает практич. отсутствие ионов $[NiHDx]^+$. Определена растворимость NiHDx в хлороформе и вычислена константа экстракционного равновесия вода — хлороформ $K_{экстр} = \{[Ni(HDx)_2]_{CHCl_3}a^2_{H^+}\}/[Ni^{2+}][H_2Dx]^2_{H_2O} = 0{,}063$. Отмечается, что при точных анализах следует учитывать не только ионную, но и молекулярную растворимость $Ni(HDx)_2$. Н. П.

18760. Диаграмма фазовых превращений системы H_2O — H_2O_2. Миронов К. Е., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, **26,** 215—223

Исследование ликвидуса и солидуса системы H_2O (I) — H_2O_2 (II) во всем интервале конц-ий подтвердило существование конгруэнтно плавящегося при —50,2° соединения $H_2O_2\cdot2H_2O$ (III), образующего эвтектики с I (—52,5°, 46,1 вес.% II) и II (—55,7°, 60,2 вес.% II). При —29° и 76,5% II отмечен излом кривой ликвидуса в области кристаллизации II, существование которого автор пытается объяснить проявлением гомеоморфизма II. На кривых нагревания для 1%-ного р-ра II отмечен эффект эвтектич. плавления при —52,4°, для 99,3%-ного р-ра II при —56°, что свидетельствует о полном отсутствии твердых р-ров на основе фаз компонентов I и II. Представленные микрофотографии наглядно показывают игольчатое строение фаз компонентов, захватывающих при вымораживании маточные р-ры, чем объясняется причина ошибки предыдущих исследователей, утверждавших существование в системе твердых р-ров (Giguère P. A., Maass O., Canad. J. Res., 1940, **B18,** 60; Kubaschewski O., Weber W., Z. Elektrochem., 1950, **54,** 200). На кривой нагревания 99,8%-ной II отмечен эффект эвтектич. плавления примеси III, что позволяет рекомендовать этот метод в качестве критерия степени чистоты получаемой 100%-ной II. Кривые нагревания соединения III и 99,3%-ной II от 186° до их т-р плавления показали отсутствие полиморфных превращений II и III. К. М.

18761. Изучение систем с концентрированной перекисью водорода. Сообщение 6. Изотермы 0 и 20° тройной системы $Mg(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O. Макаров С. З., Вольнов И. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, № 5, 765—769

Исследованием растворимости системы $Mg(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O при 0 и 20° в широком интервале конц-ий

H_2O_2 Установлена возможность существования 3 индивидуальных соединений состава: MgO_2, $MgO_2 \cdot 0{,}5H_2O$ и $MgO_2 \cdot H_2O$. Сообщение 5 см. РЖХим, 1955, 51470. И. В.

18762. **Изучение систем с концентрированной перекисью водорода. Сообщение 7. Изотерма 0° тройной системы $NaOH — H_2O_2 — H_2O$. Сообщение 8. Термическая характеристика и устойчивость твердых фаз системы $NaOH—H_2O_2—H_2O$. Макаров С. З., Григорьева Н. К.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 1, 17—20; № 2, 208—215

Сообщение 7. Изучение изотермы 0° системы $NaOH — H_2O_2 — H_2O$, произведенное до содержания 65% H_2O_2 в жидкой фазе, показывает существование твердых фаз $NaOH \cdot 4H_2O$, $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ (I) и $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$ (II); увеличение содержания H_2O_2 в жидкой фазе не приводит к выделению соединений, более богатых активным кислородом. Пластинчатые кристаллы I выделяются при смешении 25%-ного р-ра NaOH с 20—72%-ной H_2O_2; при взаимодействии I с 30—88%-ной H_2O_2 образуется II. При дегидратации I переходит в безводную Na_2O_2. II можно рассматривать и как гидроперекись $NaOOH \cdot 0{,}5H_2O_2 \cdot 2H_2O$.

Сообщение 8 Получены кривые нагревания существующих при 0° твердых фаз системы $NaOH — H_2O_2 — H_2O$: (I) и (II) (см. сообщение 7), а также так называемой гидроперекиси натрия NaOOH (III), приготовленной действием абс. спирта на твердую NaO_2 при 0°. При 110—115° I плавится в кристаллизационной воде с полной потерей активного кислорода ($O_{акт}$) и образованием гидрата $NaOH \cdot 2H_2O$, обезвоживающегося при 520°. На кривой нагревания II при 60—65° отмечен экзотермич. эффект, соответствующий потере $O_{акт}$ с образованием гидрата $NaOH \cdot 3{,}5H_2O$, переходящего при 135° в $NaOH \cdot H_2O$. Для III отмечен экзотермич. эффект при 55—65°, связанный с выделением $O_{акт}$ из H_2O_2 (при представлении III в виде $Na_2O_2 \cdot H_2O_2$) и образованием комковатого в-ва примерного состава $Na_2O_2 \cdot H_2O$, плавящегося при 300°. Изотермич. выдерживание I показало его устойчивость и полное разложение при 62° в течение 1,5 часа (контроль по выделению кислорода). Аналогичные опыты показали меньшую устойчивость II: при 30° он теряет за 3 суток 18,5% содержащегося в нем $O_{акт}$, при 42° II переходит в I с разогреванием до 57°, при 57° II бурно разлагается. Дегидратация I в вакуум-эксикаторе над H_2SO_4 приводит к образованию $Na_2O_2 \cdot 2H_2O$ (4—5-е сутки) и $Na_2O_2 \cdot H_2O$ (10-е сутки, контроль по $O_{акт}$ и Na_2O). Авторы приходят к выводу о безусловно гидратной форме I и большем основании рассматривать III в форме пергидрата $Na_2O_2 \cdot H_2O_2$, чем в форме гидроперекиси NaOOH. К. М.

18763. **О существовании равновесной твердой фазы $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$ в системе $K_2CO_3 — Na_2CO_3 — H_2O$ при температурах выше 100°. Равич М. И., Иткина Л. С., Кохова В. Ф.,** Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1954, 25, 350—360

Растворимость в системе $K_2CO_3 — Na_2CO_3 — H_2O$ при 100° изучена изотермич. методом. Полученные составы жидких фаз согласуются с данными предыдущих исследований (Макаров С. З., Шульгина М. П., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1940, 4, 511; Васильев Б. Б., Тр. Гос. ин-та прикл. химии, 1935, 23, 110; Ervin G. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 385). Однако вопреки ранее полученным результатам (см. ссылки), утверждается, что изотерма растворимости 100° в системе состоит не из 3, а из 4 ветвей, соответствующих кристаллизации $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, Na_2CO_3, $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$ и $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$ (I). Растворимость при 150° изучена в бомбе, ранее описанная конструкция которой (РЖХим, 1954, 33880) несколько изменена. Изотерма растворимости 150° состоит из 3 ветвей, отвечающих кристаллизации $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$, Na_2CO_3 и I. Двойная соль I кристаллизуется при 100 и 150°, растворяясь при этих, как и при более низких, т-рах в воде инконгруэнтно. Заметная тенденция к исчезновению поля кристаллизации I с повышением т-ры отсутствует. Сделан вывод, что I должна кристаллизоваться из водн. р-ров также при т-рах, несколько превышающих 150°. Термографич. и рентгенографич. исследованиями безводн. системы $K_2CO_3 — Na_2CO_3$ подтверждено существование I при т-рах 475°. Высказаны соображения, что I должна кристаллизоваться из водн. р-ров при всех тех т-рах (ниже 475°), при которых Na_2CO_3 и K_2CO_3 кристаллизуются в безводн. состоянии, при условии, что вода практически не образует твердых р-ров с последними. Данные С. З. Макарова и М. П. Шульгиной выше 100° с полученными результатами не согласуются. Ю. З.

18764. **Межфазное натяжение жидкостей, имеющих кольцевую структуру с водородной связью, и комплексообразование. Система $LiNO_3 — Pb(NO_3)_2 — H_2O$. Кази, Десаи** (Interfacial tension of liquids having H-bond ring structure and complex formation. System $LiNO_3 — Pb(NO_3)_2 — H_2O$. Kazi Hemlata J., Desai C. M.), J. Indian Chem. Soc., 1954, 31, № 8, 633—635 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1954, 26786) измерено межфазное натяжение на границе между *н*-бутилацетатом и водн. р-рами $Pb(NO_3)_2$ и $LiNO_3$. На кривой поверхностное натяжение — конц-ия при высоких конц-иях от 1/30 до 1/300 *М* имеется два, а при низких — от 1/600 до 1/1200 *М* — три пика, наличие которых авторы приписывают образованию соединений: $4LiNO_3 \cdot Pb(NO_3)_2$; $2LiNO_3 \cdot Pb(NO_3)_2$; $LiNO_3 \cdot Pb(NO_3)_2$. (См. также РЖХим, 1955, 18320 — 18324). Л. А.

18765. **Межфазное натяжение и комплексообразование. Часть I. Десаи** (Interfacial tension and complex formation. Part I. Desai C. M.), J. Indian Chem. Soc., 1954, 31, № 12, 957—960 (англ.)

Измерено межфазное натяжение σ смешанных р-ров различных хлоридов и построены кривые σ — конц-ия, на которых острые максимумы рассматриваются как указание на образование соединений между солями. Автор считает, что число максимумов указывает число соединений, которое для р-ров $ZnCl_2$ и хлоридов щел. металлов от 3 до 6 или 7, причем для наблюдения наибольшего числа максимумов степень разбавления р-ра соли щел. металла должна быть увеличена в направлении $Li^+ > Na^+ > K^+$. Р-ры $NiCl_2$ с хлоридами щел. металлов дают 2 или 4 максимума (при большем разбавлении), а $CdCl_2$ и $CdBr_2$, подобно CdJ_2, — только 2 максимума. Автор считает, что тенденция к комплексообразованию у солей различных металлов в р-ре с солями других металлов изменяется в такой последовательности: $HgCl_2 > CuCl_2 = CoCl_2 = NiCl_2 > CdCl_2 > BaCl_2$ и $Cd(NO_3)_2 > Cu(NO_3)_2 = Co(NO_3)_2 = Ni(NO_3)_2 = Mg(NO_3)_2 > Ca(NO_3)_2 = Ba(NO_3)_2 = Sr(NO_3)_2$. См. также РЖХим, 1955, 18319—18333. Ю. Т.

18766. **Межфазное натяжение жидкостей, имеющих кольцевую структуру с водородной связью, и образование аутокомплексов в водных растворах CdJ_2. Кази, Десаи** (Interfacial tension of liquids having H-bond ring structure and auto-complex formation in aqueous cadmium iodide. Kazi Hemlata J., Desai C. M.), J. Indian Chem. Soc., 1954, 31, № 8, 636—637 (англ.)

Ранее описанным методом (РЖХим, 1953, 2818) измерено межфазное натяжение водн. р-ров CdJ_2 на границе с различными спиртами и эфирами. Авторы считают, что при высоких конц-иях CdJ_2 имеет место комплексообразование по р-ции: $2CdJ_2 \rightarrow 2Cd^{2+} +$

XUM

$4J^- \to Cd^{2+} + CdJ_4^-$... (1), что приводит к различным типам избирательной адсорбции ионного слоя на поповерхности раздела фаз. Спирты и эфиры со слабой водородной связью являются чувствительным индикатором р-ции (1) и дают на кривых межфазное натяжение — состав пики, отвечающие различным стадиям р-ции (1). См. также РЖХим, 1955, 7362, 18319—18333. Л. А.

18767. Изотерма растворимости 50° четверной системы $K_2CO_3 — K_2SO_4 — KHCO_3 — H_2O$. **Лужная Н. П., Косячкова С. Н.,** Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, **26**, 259—265

Изучены изотермы растворимости при 50° и твердые фазы тройной системы $K_2CO_3 — KHCO_3 — H_2O$ (I) и четверной системы $K_2CO_3 — K_2SO_4 — KHCO_3 — H_2O$ (II). Изотерма растворимости I состоит из трех ветвей, отвечающих кристаллизации $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$ (III), $KHCO_3$ (IV) и двойной соли $K_2CO_3 \cdot 2KHCO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$ (V). Точка совместной кристаллизации III и V — эвтоническая и отвечает составу (вес. %): 52,28 K_2CO_3 (VI) и 4,6 IV. Точка совместной кристаллизации IV и V переходная и соответствует 49,5 VI и 7,1 IV. В системе II установлено наличие четырех полей кристаллизации III, IV, V и K_2SO_4 (VII). Точка совместной кристаллизации IV, V и VII. тройная переходная и отвечает 51,9 VI, 0,15 VII и 5,26 IV. Тройной эвтонич. точке соответствует 53,0 VI, 0,06 VII и 5,0 IV, твердые фазы VII, III и V. Л. А.

18768. Синтезы и устойчивость минералов в системе $MgO — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O$. Рой, Рой (Synthesis and stability of minerals in the sistem $MgO — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O$. Roy Della M., Roy Rustum), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 3—4, 147—178 (англ.)

В целях получения дальнейших сведений об устойчивости метаморфных минералов и минер. соединений гидротермически изучены фазовые равновесия в системе $MgO — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O$. Даны 17 треугольных изотермич. диаграмм при постоянном давлении водяных паров 680 *атм.* О. К.

18769. О спорном составе кислой соли, образуемой ортофталевой кислотой и кислым фталатом калия. Карпени, Дубль (Sur la composition, controversée, du sel acide formé par l'acide orthophtalique avec le phtalate acide de potassium. Carpéni Georges, Double Gérard), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 1, 82—84 (франц.)

Изучена система ортофталевая к-та ($H_2Ф$) — фталевокислый калий ($K_2Ф$) — H_2O. Электрометрически и аналитически определено, что образующаяся в системе кислая соль с отношением $K/Ф = x = 0,5$ имеет состав $H_2Ф \cdot KHФ \cdot 2H_2O$. Предыдущие исследователи находили $x = 0,66$ (Dodge, J. Amer. Chem. Soc., 1920, **42**, 1655) или $x = 0,4$ (Smith, J. Amer. Chem. Soc., 1931, **53**, 3711). Установлена область существования соли в интервале т-р 4,6—35°. Верхний температурный предел существования кислой соли 36,6°. Н. Е.

18770. Система пиридин — пиррол и ассоциация пиррола. Виноградов, Линнелл (The system pyridine-pyrrole and the association of pyrrole. Vinogradov Serge N., Linnell Robert H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 1, 93—97 (англ.)

Калориметрическими исследованиями, а также изучением плотности, вязкости и показателя преломления в системе пиридин — пиррол доказывается образование комплекса, состоящего из одной молекулы пиррола и одной молекулы пиридина. Комплекс образуется в результате кислотно-основного взаимодействия; теплота образования его равна 3,8 *ккал/моль*. Теплота растворения пиррола в CCl_4 при бесконечном разведении равна $1,4 \pm 0,1$ *ккал* на 1 моль пиррола. Высокая вязкость пиррола указывает на его ассоциацию; изучение ИК-спектров (РЖХим, 1953, 4289) указывает, что ассоциация пиррола не отвечает простому равновесию мономер — димер, но подобно простым спиртам, наряду с димерами образуются тримеры и более сложные комплексы. Т. Р.

18771. Исследование комплексообразования в растворах тройных систем методом криоскопии (система $SbBr_3 — AlBr_3 — C_2H_4Br_2$). Горенбейн Е. Я., Тр. Киевск. вет. ин-та, 1955, **12**, 289—294

Методом криоскопии исследовано взаимодействие $AlBr_3$ (I) с $SbBr_3$ (II) в бромистом этилене (III) как р-рителе. Исследования велись во всем интервале конц-ий I и II; сумма грамм-молекул I и II на 1 *г моль* III постоянна и равна 0,1. I в III ассоциирован значительно больше, чем II. Наименьшее значение понижения т-ры замерзания Δt отвечает составу образующегося в р-ре соединения $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ (IV), которое и обусловливает проводимость р-ра. Примененный метод дал возможность установить степень устойчивости комплекса IV в р-ре и рассчитать константу неустойчивости K $SbBr_3 \cdot AlBr_3 \rightleftarrows SbBr_3 + AlBr_3$; $K = \alpha^2 C / (1 - \alpha) = 0,01238$. Степень распада определяется из $\alpha = \Delta t' / \Delta t - 1 = 0,389$, где $\Delta t'$ — экспериментально определенное понижение т-ры замерзания, Δt — теоретически рассчитанное понижение т-ры замерзания р-ра при условии, что комплекс недиссоциирован. Л. А.

18772. Электропроводность систем хлористый алюминий — ацетамид — нитробензол и хлористый алюминий — мочевина — нитробензол. Рабинович Б. Я. Пономаренко А. Г., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 2, 255—260

Измерена электропроводность $\varkappa$ систем: 1) $AlCl_3 — CH_3CONH_2 — C_6H_5NO_2$ при конц-ии нитробензольного р-ра $AlCl_3$ (в вес. %) 2,6 при т-рах 25° и 35° и 11— при 18,25° и 35°, 2) $AlCl_3 — CO(NH_2)_2 — C_6H_5NO_2$ при конц-ии $AlCl_{37}$ и т-рах 18 и 30°. Отношение числа молей ацетамида или мочевины к $AlCl_3$ не превышало 1,2. Обнаружено резкое повышение $\varkappa$ при отношении амида к $AlCl_3$ 1 : 1. Кривые температурных коэфф. $\varkappa$ при отношении амида к $AlCl_3 \approx 0,9 — 1,0$ имеют максимум. Характер изотерм электропроводности подтверждает существование соединений состава $AlCl_3 \cdot CH_3CONH_2$ и $AlCl_3$ $CO(NH_2)_2$, обнаруженных автогами ранее другими методами (РЖХим, 1954, 16043; 1955, 18337) и являющихся более прочными, чем нитробензольные соединения $AlCl_3$. И. В.

18773 Д. К теории явлений передачи в металлах при низких температурах. Мюльшлегель (Zur Thoerie der Transporterscheinungen in Metallen bei tiefen Temperaturen. Mühlschlegel Bernhard. Diss Math.-naturwiss. F., Berlin, 1953)

18774 Д. Исследование связи между растворимостью в воде и поверхностным натяжением. Опперман (Untersuchungen über Beziehungen zwischen Wasserlöslichkeit und Oberflächenspannung. Oppermann Erich. Diss., Med. F., Tübingen, 1953)

18775 Д. Определение критических точек косвенным оптическим методом. Томас (Die Bestimmung des kritischen Punktes durch eine indirekte optische Bestimmungsmethode. Thomas Wilhelm. Diss. Techn. H., Braunscheig, 1953)

18776 Д. О повышении растворимости пирамидона в воде посредством салицилата натрия. Цинсер (Über die Erhöhung der Wasserlöslichkeit von Pyramidon durch Natriumsalicylat. Zinsser Friedrich. Diss., Math.-naturwiss. F., Tübingen, 1953)

См. также: Фазовые переходы 18590, 18647—18651, 19443, 1272Мет, 1557Мет, 1559Мет, 1560Мет. 1567Мет, 1571Мет, 1582Мет, 1590—1592Мет, 1596Мет, 1599Мет, 1621Мет, 1633Мет. Термохимия 18933, 19435. Термодина-

XUM

мика кристаллов: 18582, 18583; жидкостей и газов 18488, 18511, 18536, 18662, 18699, 18913. Ур-ния состояния 18676, 18677. Равновесия 18995, 19005, 19011, 19013, 19014, 20943; 1007Мет. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 21310; 1231Мет. 1563—1565Мет, 1568—1570Мет, 1572—1575Мет, 1586Мет, 1587Мет, 1635Мет, 1755Мет; неорганич. 18519, 18572, 18657, 18866, 18869, 19018; 1000Мет, 1577Мет, 1578Мет; органич. 18656, 18854, 18926. Приборы и методы 1804Мет. Др. вопр. 18362, 18489, 18494, 18795, 18862, 18865, 18910, 18929, 21446; 1009Мет, 1015Мет, 1561Мет, 1562Мет, 1576Мет

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

18777. **Развитие цепной теории окисления углеводородов.** **Семенов Н. Н.** В сб.: Пробл. окисления углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1954, 13—39

Рассматриваются основные положения цепной теории. Два свойства свободных радикалов — активных частиц цепной р-ции (ЦР) — легкость вхождения в р-цию с валентно насыщ. молекулами (энергии активации 5—10 *ккал/моль*) и неуничтожаемость свободной валентности при такой р-ции обусловливают возможность существования ЦР. Активность радикалов различна в зависимости от их строения и этим объясняется разная длина цепей у разных р-ций и замедляющее влияние ничтожных кол-в примесей. При взаимодействии последней с радикалом цепи образуется малоактивный радикал, не способный реагировать с исходным в-вом и продолжить цепь, а исчезающий путем рекомбинации. Помимо бимолекулярной р-ции радикала с молекулой возможны и мономолекулярные р-ции радикалов. Предполагается, что в радикале относительно легко (по сравнению с валентно насыщ. молекулой) мигрируют атомы (напр., атомы H), приводя к перемещению свободной валентности (изомеризация радикалов). Такая миграция связана с некоторой энергией активации. Изомеризация H-перекисного радикала может итти так: $CH_3CH_2CH_2OO\cdot \rightarrow$ $\rightarrow CH_3\dot{C}HCH_2OOH$. Изомеризованный радикал распадается: $CH_3\dot{C}HCH_2OOH \rightarrow CH_3CH = CH_2 + H\dot{O}_2$. Участие бирадикалов в развитии ЦР представляется маловероятным, так как раскрывающиеся валентности бирадикала быстро замыкаются, давая валентно насыщ. молекулу. В случае устойчивых бирадикалов при р-ции их с молекулами обычно образуются два монорадикала и цепь из бирадикальной переходит в монорадикальную. Наличие в ЦР обрыва и разветвления цепей (образование при р-ции из одного радикала трех свободных валентностей) приводит к наличию предельных значений различных параметров (давление, т-ра, диаметр сосуда и т. д.), разграничивающих область, в которой р-ция практически не идет, от области, где она идет с очень большой скоростью. Р-ции окисления водорода, фосфора, серы, фосфина являются разветвленными ЦР. Примером р-ции с вырожденными разветвлениями (образование свободных радикалов при превращениях молекулярного продукта) является окисление углеводородов, связанное с образованием большого кол-ва промежуточных и конечных в-в (перекиси, альдегиды, к-ты, спирты, CO, CO_2 и т. д.). Разветвляющими агентами могут быть перекиси или альдегиды. В силу медленности р-ции явление предела выражено менее отчетливо, чем в случае разветвленных р-ций. Для объяснения механизма образования при окислении углеводородов некоторых промежуточных и конечных в-в предложены возможные радикальные р-ции, включая р-ции изомеризации. С. П.

18778. **Реакция активного азота с гидразином.** **Фриман, Уинклер** (The reaction of active nitrogen with hydrazine. Freeman G. R., Winkler C. A.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 4, 692—698 (англ.)

Исследована кинетика р-ции активного азота и атомов водорода с NH_2NH_2 (I). Продуктами р-ции во всех случаях являются только NH_3, N_2 и H_2. Полный распад I в р-ции с азотом и максим. выход NH_3 при 150 и 480° получен при скорости подачи (СП) I $12\cdot10^{-6}$ моль/сек. Образование NH_3 незначительно при СП до $12\cdot10^{-6}$ и ниже. Максим. скорость распада увеличивается на 14% при возрастании т-ры от 150 до 480°, что, повидимому, связано с возрастанием скорости р-ции $NH_2 + N_2H_4 \rightarrow NH_3 + N_2H_3$. В р-ции I с атомами водорода на 1 моль распавшегося I образуется 1 моль NH_3 при 48° и $(1-\alpha)$ молей при 458°, где $0 < \alpha < 1$. При возрастании СП α уменьшается и выход NH_3 возрастает. Рассмотрение эксперим. данных и теплот возможных р-ций приводит к выводу, что образование NH_3 в р-ции I с активным азотом происходит в результате вторичных р-ций, вероятно, с участием радикалов NH_2, а не атомов H. Сравнение скоростей р-ции I и C_2H_2 с активным азотом приводит к заключению, что возбужденные молекулы N_2 не влияют на реакционную способность активного азота. В. Щ.

18779. **Реакция активного азота с неопентаном.** **Онышук, Уинклер** (The reaction of active nitrogen with neopentane. Onyszchuk M., Winkler C. A.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 4, 368—371 (англ.)

Изучалась р-ция активного азота (I) с неопентаном (II). Процент превращения II в продукты менялся от 5,8% при самой большой скорости потока до 33,5% при наименьшем потоке II. Анализ продуктов показал, что наряду с большими кол-вами HCN (более 90% от взятого в р-цию II) образуются также C_2H_4, C_2H_2, C_3H_6 и C_3H_8. Авторы полагают, что механизм р-ции состоит из инициирующей стадии, определяющей скорость всей р-ции, с последующей серией быстрых последовательных р-ций, которые образуют HCN. Вычислены константы скорости для р-ции второго порядка при 8 т-рах между —40 и +350°. Из наклона двух почти прямых участков аррениусовой кривой оценены две энергии активации: 2,0 и 7,1 *ккал/моль* в области от —40 до + 115° и от 150 до 350° соответственно, со стерич. факторами $\sim10^{-5}$ и $\sim10^{-3}$. Авторы приходят к выводу, что исследованная р-ция является сложной и зависит от способа взаимодействия I с молекулами II, от наличия двух видов активных частиц в I и, возможно, других факторов. Приводится возможная схема р-ции с участием атомов N. Н. М.

18780. **Реакция активного азота с аммиаком.** **Фриман, Уинклер** (The reaction of active nitrogen with ammonia. Freeman G. R., Winkler C. A.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 4, 371—373 (англ.)

Изучалась р-ция активного азота (I) с NH_3 в области т-р от — 5 до + 440°. Найдено, что I разрушает NH_3 в большой степени независимо от т-ры. Из сравнения с р-цией этилен + I установлено, что в р-ции NH_3 с I расходуется ~ 1/6 всей активности в азоте, определяемой по его способности образовывать HCN с C_2H_4. Различие в поведении NH_3 и C_2H_4 трудно объяснить, основываясь на наличии одного вида активных частиц в I. Авторы предполагают, что в I имеется по крайней мере два вида химически активных частиц — атомы и возбужд. молекулы или молекулы N_3. Н. М.

18781. **Некоторые вопросы пиролиза толуола.** **Блейдс, Стиси** (Some aspects of the toluene pyrolysis. Blades Arthur T., Steacie E. W. R.), Canad. J. Chem., 1954, **32**, № 12, 1142—1145 (англ.)

Изучался пиролиз *н*-пропилбензола (I) в присутствии дейтеротолуола (66% $C_6H_5CD_3$, 29% $C_6H_5CD_2H$, 5% $C_6H_5CDH_2$) для проверки механизма р-ции атомов H с толуолом (II). В условиях струи при 995°K, общем давлении $p = 17$ *мм* рт. ст., времени контакта $\tau_к = 0,45$ сек. и отношения II : I = 40 : 1 наблюдается 30%-ное разложение I с образованием H_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_6H_6 и дибензила (III). Масс-спектроскопически найдено следующее распределение D в продуктах: $H_2 : HD : D_2 = 1 : 1 : \sim 0$; $CD_4 : CD_3H : CD_2H_2 = 1 : 1.5 : \sim 1$. Эти данные подтверждают механизм распада I, предложенный ранее (Leigh C.H., Szwarc M., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 403, Szwarc M., J. Chem. Phys. 1948, **16**, 128) (I → $C_6H_5CH_2$ (IV) + C_2H_5; $C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$) и последующих р-ций H с II (H + II → H_2 + IV; H + II → $CH_3 + C_6H_6$ и, возможно, H + II → $CH_4 + C_5H_5$). Большое относительное кол-во H_2 указывает на возможный отрыв H также из кольца II. Распад III, проведенный в присутствии *n*-*F* — $C_6H_4CH_3$ (V) приводит к образованию фторированных дибензилов (при 994° K $p = 13,5$ *мм*, $\tau_к = 0,253$ сек. и отношении V : III = 50 : 1, 35% III превращается в ди-*n*-F-дибензил), что свидетельствует о наличии р-ции III → 2 IV. Авторы указывают на осложнения, которые могут возникать при применении метода толуола как газа-носителя (Szwarc M. J. Chem. Rev. 1950, **47**, 75) вследствие р-ций IV с отщеплением атома H. А. Ш.

18782. Кинетика и механизм окисления пропилена и пропана. Штерн В. Я., В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности, М., Изд-во АН СССР, 1955, 197—218

Обзор работ автора. Библ. 28 назв. С. П.

18783. Использование вращающегося и стационарного электродов для исследования быстрых реакций. Кольтгофф, Рейнолдс (The use of rotating and stationary electrodes for fast reactions. Kolthoff I. M., Reynolds W. L.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 17, 167—173; discuss. 220—234 (англ.)

Разработан эксперим. метод определения изменений конц-ии в ходе быстрой р-ции с помощью вращающегося проволочного Pt-электрода путем автоматич. регистрации кривых зависимости силы тока *i* от времени *t* при постоянном потенциале, соответствующем предельному току одного из реагирующих в-в. По скорости уменьшения конц-ии Fe^{2+} исследованы р-ции Fe^{2+} с гидроперекисями *n*-ментана (I), *трет*-бутила (II) и кумила (III) в водн. р-рах 0,1*M* H_2SO_4, содержащих 0,1 *моль / л* акрилонитрила. Кривые $(i_1 - t)$ регистрировались при + 0,70 *в* (насыщ. к. э). Константы скоростей этих р-ций (*k*) оказались первого порядка как по Fe^{2+}, так и по I, II или III. Для р-ции Fe^{2+} с II *k* не зависит от ионной силы р-ра и исходной конц-ии Fe^{2+} и II. *k* уменьшается на ~ 10% при уменьшении конц-ии ионов H^+ в 10 раз. Зависимость *k* (*л / моль сек*) от т-ры представляется ур-ниями: для р-ции Fe^{2+} с I $k = 1,0 \cdot 10^7 \exp(-7700 / RT)$, с II $k = 9,35 \cdot 10^7 \times \exp(-9220 / RT)$, с III $k = 3,1 \cdot 10^8 \exp(-9940 / RT)$, с H_2O_2 $k = 3,25 \cdot 10^9 \exp(-10400 / RT)$ Обсуждаются ограничения и возможности расширения области применения этого метода на исследование еще более быстрых р-ций [увеличение поверхности электрода, использование конвекционного электрода, т. е. электрода с дополнительным перемешиванием р-ра, осциллографич. регистрация кривых (*i*, *t*)] и более медленных [визуальная регистрация кривых (*i*, *t*)] р-ций. С. Ж.

18784. Кинетика и механизм неорганических реакций, протекающих в растворе. Абель (Kinetik und Mechanismus in Lösung verlaufender anorganischer Reaktionen. Abel E.), Österr. Chem.-Ztg., 1955, **56**, № 7—8, 95—96 (нем.)

Сообщение о работах, доложенных на конференции Лондонского хим. об-ва в 1954 г. А. Р.

18785. Изучение кинетики восстановления урана (6+) оловом (2+) в среде соляной кислоты. Мур (Some kinetic studies of the tin (II) reduction of uranium (VI) in hydrochloric acid media. Moore Robert Lee), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1504—1506 (англ.)

Р-ция между $SnCl_2$ и UCl_6 с образованием UCl_4, изучавшаяся спектрофотометрически, идет без заметного появления других продуктов восстановления U по первому порядку относительно каждого из реагентов. Энергия активации в интервале 35—55° в 6 *M* HCl определена 18 *ккал/моль*. Изменение конц-ии HCl от 3 до 9 *M* увеличивает константу скорости р-ции *к* от 0,004 до 5,9 *л/моль/час* при 35°. Однако изменение конц-ий H^+ или Cl^- от 1 до 7 *M* повышает *к* только на 70—60%. Спектрофотометрически показано, что в системе образуется неустойчивый комплекс, содержащий один U (6 +) и один Sn (2+). Предполагается, что распад этого комплекса лимитирует скорость р-ции. Спектрофотометрически обнаружено также слабое взаимодействие между U (4+) и Sn (2+). А. Р.

18786. Измерение скорости реакции H_2O_2 с SO_2 по электропроводности. Бест (Reaction speed of H_2O_2 and SO_2 by conductivity. Best Roland), Trans. Illinois State Acad. Sci., 1955, **47**, 201—203 (англ.)

Методом электропроводности изучена кинетика р-ции H_2O_2 с H_2SO_3 в слабых водн. р-рах при 26,5°. По мнению автора, анализ кинетич. кривых указывает на двустадийность процесса образования H_2SO_4, видимо через распад промежуточного продукта H_2SO_5. А. Р.

18787. Изучение реакции между хлористой ртутью и растворимыми оксалатами в присутствии индукторов. Часть I. Восстановление щавелевой кислоты в присутствии $KMnO_4$. Часть II. Восстановление щелочных оксалатов в присутствии $KMnO_4$. Банерджи, Дей, Гхош (Studies in the reaction between mercuric chloride and soluble oxalates in presence of inductors. Part I. Reduction by oxalic acid in presence of potassium permanganate. Part II. Reduction by alkali oxalates in presence of potassium permanganate. Banerji Bibhy Dass, Dey Arun K., Ghosh Satyeshwar), Z. phys. Chem., 1953, **202**, № 3/4, 261—274 (нем.)

Часть I. Инициированная $KMnO_4$ р-ция между $H_2C_2O_4$ и $HgCl_2$ изучалась в водн. р-рах при 30—40°. С увеличением конц-ии $KMnO_4$ скорость восстановления $HgCl_2$ растет. Образующаяся HCl оказывает тормозящее действие и приводит к остановке р-ции задолго до израсходования исходных в-в. Из температурного коэфф. констант скоростей, рассчитанных в предположении первого порядка р-ции, определены энергии активации *E* р-ции в р-рах, содержащих $2 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-5}$ и $8 \cdot 10^{-5}$ *M* $KMnO_4$, равные 47,74; 26,56 и 22,50 *ккал/моль* соответственно. На основании наличия периода индукции и большой величины E авторы связывают каталитич. действие не с ионом MnO_4^-, а с ионом $(C_2O_4)^-$, являющимся промежуточным продуктом р-ции. Авторы предполагают, что ион $(C_2O_4)^-$ реагирует с присутствующими в системе комплексными ионами $[Hg_2Cl_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ с выпадением в осадок Hg_2Cl_2.

Часть II. Для достижения большей глубины р-ции в качестве восстановителя применялись оксалаты K и Na. Характер р-ции и зависимости скорости р-ции от кол-ва $KMnO_4$ и т-ры такие же, как и в случае $H_2C_2O_4$. Энергии активации р-ции $HgCl_2$ с оксалатами K и Na (10^{-5} *M* $KMnO_4$) равны соответственно 18 и 15,7 *ккал/моль*. Авторы предполагают, что $KMnO_4$ приводит к образованию какого-то в-ва, катализи-

XUM

рующего р-цию, и что наблюдаемый период индукции есть время, необходимое для образования достаточного кол-ва этого катализатора. З. М.

18788. **Линейное распространение реакции окисления арсенита иодатом. Эпик П. А., Шуб Н. С.,** Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1954, 14, 76—87; Докл. АН СССР, 1955, 100, № 3, 503—506

Обнаружено, что р-ция окисления арсенита иодатом не протекает равномерно во всем р-ре, а, начавшись в одном месте (в обычных условиях на поверхности р-ра) последовательно проходит через весь объем реакционной среды. Зона р-ции обнаруживается по возникновению окраски иода, являющегося промежуточным продуктом. При избытке арсенита после окончания р-ции окраска полностью исчезает. Установлено, что в той части р-ра, через которую проследовал фронт р-ции, окисление идет до конца, а в остальной части р-ра к этому времени р-ция практически не начинается. Явление объясняется диффузией из зоны р-ции молекул J_2, инициирующих процесс по схеме $J_2 + H_3AsO_3 + H_2O \rightarrow 2J^- + H_2AsO_4^- + 3H^+$; $JO_3^- + 5J^- + 6H^+ \rightarrow 3J_2 + 3H_2O$. Р-ция идет с уменьшением pH и является автокаталитич. относительно H^+ и системы иод — иодид. Возникновение фронта р-ции на поверхности обусловлено испарением воды на стенках сосуда и, следовательно, локальным повышением конц-ии реагентов и скорости р-ции. При этом фронт распространяется вниз со строго постоянной скоростью. При возникновении р-ции в нижней части сосуда распространение фронта вверх идет со значительно бо́льшей скоростью, и фронт сильно искривляется. Это объясняется возникновением конвективных токов вследствие экзотермичности процесса. Д. К.

18789. **Влияние соседнего атома кремния в реакциях замещения: кинетика реакций хлорметилкремниевых соединений с ионами иода. Купер, Пробер** (The effect of adjacent silicon in displacement reactions: Kinetics of the reaction of chloromethylsilicon compounds with iodide ion. Cooper Glenn D., Prober Maurice), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 15, 3943—3945 (англ.)

Измерены скорости замещения Cl при взаимодействии *н*-бутилхлорида (I), хлорметилтриметилсилана (II), хлорметилпентаметилдисилоксана (III), хлорметилпентаметилциклотетрасилоксана (IV) с KJ в безводн. ацетоне. При соотношении 0,01 моля хлорида на 50 *мл* 0,03 *M* р-ра KJ в ацетоне бимолекулярные константы скорости (*л моль час*) составляют (первая цифра при 20, вторая при 40°): для I 0,00304 и 0,0467; II 0,0801 и 0,815; III 0,0377 и 0,385; IV 0,0211 и 0,223. Энтальпия активации в этих условиях для I составляет 24,9 *ккал/моль*, для II, III и IV близка к 21,2 *ккал/моль*; энтропия активации (энтр. ед.) для I—1,4±1,0; II—7,7; III—9,1; IV—9,2. Снижение энтальпии активации в случае II, III и IV объясняется авторами электронными донорно-акцепторными свойствами силильной группы. Снижение энтропии активации объясняется стерич. затруднениями, возникающими при введении силильной группы. И. М.

18790. **Кинетика и механизм реакции обмена группами RS между дисульфидами и тиолами. Гурьянова Е. Н., Васильева В. Н.,** Ж. физ. химии, 1955, 29, № 3, 576—583

Исследована кинетика р-ции обмена группами RS между дитолилдисульфидом и тиокрезолом в ксилоле и между дибензилдисульфидом и бензилмеркаптаном в декалине методом меченых атомов (дисульфиды содержали S^{35}). Из температурной зависимости скорости обмена определена энергия активации в первой системе 13, во второй 31 *ккал/моль*. Скорость обмена группами RS между дисульфидами и тиолами не зависит от конц-ии тиола и пропорциональна корню квадратному из конц-ии дисульфида. Обмен группами RS в исследуемых в-вах значительно ускоряется при воздействии УФ-излучения. Сделано предположение о радикальном механизме р-ции обмена. Энергия активации р-ции обмена группами RS между дисульфидом и тиолом характеризует способность соответств. дисульфида образовывать радикалы RS путем разрыва связи S — S. А. В.

18791. **О термическом автоокислении сульфита. Механизм действия отрицательных катализаторов. Абель** (Über die thermische Autoxydation von Sulfit. Wirkungsweise negativer Katalysatoren. Abel E.), Monatsh. Chem., 1954, 85, № 4, 1003—1010 (нем.)

Рассмотрены механизм и кинетика двух процессов: 1) автоокисления сульфит-ионов в неосвещенной водн. среде и 2) действия отрицательных катализаторов при автоокислении. Ранее предложенный автором (РЖХим, 1955, 48494) механизм для процесса 1 сопоставлен с литературными данными и сделан вывод о различной зависимости скорости р-ции от произведения начальных конц-ий ионов $[HSO_3^-]_0 \cdot [SO_3^{2-}]_0$. В области, где общая конц-ия сульфит-ионов 0,01—0,02*M*, скорость р-ции растет с повышением $[SO_3^{2-}][HSO_3^-]$, в области, где общая конц-ия сульфит-ионов 0,6*M*, скорость р-ции мало зависит от $[SO_3^{2-}][HSO_3^-]$. Скорость р-ции в этих областях характеризуется и фактором φ, отвечающим фактич. потреблению O_2 и равным $\varphi = \varkappa_0[HSO_3^-] / \varkappa_0 \times [HSO_3^-] + \varkappa_r[SO_3^{2-}]$, где $\varkappa_0$ и $\varkappa_r$ — константы. На основе развитых представлений предложен механизм отрицательного катализа в р-рах, согласно которому добавляемое в-во Z реагирует с промежуточными комплексами типа $\bar{O}.O\overset{+}{X}$ с образованием иона Z^+, реагирующего в свою очередь, с O_2^-. Напр., если $Z = CH_3CH(OH)CH_3$, $X = HSO_3^-$, то процесс представляется следующей схемой: $2\bar{O}.O.HSO_3 + CH_3CHOHCH_3 \rightarrow 2HSO_3^- + CH_3COCH_3 + 2HO_2$; $2HO_2 + CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3CH(OH)CH_3 + 2O_2$, т. е. $2(\bar{O}.O.HSO_3 \rightarrow HSO_3^- + O_2)$. Б. З.

18792. **Автоокисление ненасыщенных соединений. Сообщение I. Автоокисление метилового эфира линолевой кислоты. Керн, Виллерзинн** (Über die Autoxydation ungesättigter Verbindungen. I. Mitt. Die spontane Autoxydation des Linolsäuremethylesters. Kern W., Willersinn H.), Makromolek. Chem., 1955, № 1, 1—14 (нем.; резюме англ.)

Изучена кинетика автоокисления метиллинолеата в статистич. условиях при 20—60° по поглощению O_2. Изучалась начальная стадия окисления, когда в системе образуются только перекиси. Р-ция обнаруживает автокаталитич. характер. Скорость окисления линейно зависит от степени окисления. Отсюда получено ур-ние $V = k[AK] + \mathrm{const}$ (AK — конц-ия, автокатализатора, k — константа скорости). Энергия активации р-ции 18 *ккал / моль*. Каталитич. влияние приписывается гидроперекиси эфира. Л. Ч.

18793. **Об изучении реакционной способности органических соединений методом изотопного обмена водорода в основных и кислых средах. Шатенштейн А. И.** В сб.: Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 699—715

Обзор и обобщение работ автора с сотрудниками по р-циям изотопного обмена водорода (ОВ) в органич.

XUM

в-вах с неводн. дейтерированными средами с резко выраженными основными (ND_3, $ND_3 + KND_2$) и кислотными (DBr, $DBr + AlBr_3$, DF, $DF + BF_3$) свойствами. Ввиду протолитич. природы ОВ применение этих р-рителей, резко усиливающих кислотность и основность растворенных в-в, приводит к обмену H в C — H-связях углеводородов и их производных. На ряде примеров показана общность закономерностей, охватывающих р-ции нуклеофильного и электрофильного замещения H и ОВ в основных и кислых средах. Приводятся соображения о механизме р-ций изотопного ОВ, которые проходят через стадию образования промежуточного реакционного комплекса кислотно-основного типа, и высказываются критич. замечания о существующих точках зрения. Изучение ОВ в основной и кислой среде служит методом изучения взаимного влияния атомов и групп атомов, поскольку распределение электронной плотности в молекуле определяет относительную скорость замещения H на D в разных частях молекулы, которое происходит неодинаково в зависимости от того, участвует ли в р-ции электронодонорный или электроноакцепторный реагент. Рассмотрено влияние эффекта σ, π-сопряжения. Указывается на влияние полярности и поляризуемости молекулы, валентного состояния атома углерода, соотношения между числом ароматич. колец и алифатич. C — H-связей. Библ. 62 назв. А. Ш.

18794. Обмен кислорода между спиртами и водой. Часть I. Скорости образования карбониевого иона и разложения третичного бутанола в кислых водных растворах. **Д о с т р о в с к и й, К л е й н** (The exchange of oxygen between alcohols and water. Part I. Rates of carbonium-ion formation and decomposition in acidic aqueous solutions of tert.-butanol. D o s t r o v s k y I., K l e i n F. S.), J. Chem. Soc., 1955, March, 791—796 (англ.)

Изучен обмен *трет*-бутилового спирта (1*M*) с водой, обогащенной H_2O^{18}, при 55 и 75° и конц-ии H_2SO_4 1 н. и 0,1 н. и дегидратация спирта при тех же условиях. Скорости обмена в зависимости от т-ры и конц-ии к-ты меняются от $1{,}33 \cdot 10^{-5}$ до $19{,}7 \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$, а скорость дегидратации при этом составляет $0{,}045 \cdot 10^{-5}$—$0{,}95 \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$. Отсюда сделан вывод, что обмен не включает обратимую дегидратацию спирта. Предложен механизм обмена: $ROH + H_3O^+ \rightleftarrows ROH_2^+ + H_2O$; $ROH_2^+ \underset{(4)}{\overset{(3)}{\rightleftarrows}} R^+ + H_2O$. Дегидратация включает р-цию $R^+ + H_2O \underset{(6)}{\overset{(5)}{\rightleftarrows}} P + H_3O^+$, где P — олефин. Из эксперим. данных и кинетич. анализа, в предположении, что р-ция (4) не требует активации, вычислены энергии активации (*ккал / моль*) р-ций: (3) 30,1, (5) 2,2 и (6) (вычислена по методу Франклина (Franklin Trans. Faraday Soc., 1952, 48, 443) 23,1. Значения констант, определенные из эксперим. данных, удовлетворительно совпадают с рассчитанными по методу Франклина. И. М.

18795. О свойствах растворителей, определяющих кинетику щелочного гидролиза эфиров. I. Связь между теплотой активации и теплотой перехода протона. **К о й в и с т о** (Über die Eigenschaften des Lösungsmittels, die die Kinetik der alkalischen Esterhydrolyse bestimmen. I. Der Zusammenhang zwischen Aktivierungswärme und Protonenübergangswärme. K o i v i s t o A u l i s), Acta chem. scand., 1955, 9, № 1, 166—190 (нем.)

Измерена кинетика гидролиза метил- этил- и пропилацетатов и метил- и этилбензоатов в воде и водн. р-рах сахара, фенола, глицерина, этиленгликоля, ацетона, метилового, этилового, *н*- и *изо*-пропилового и *трет*-бутилового спиртов в присутствии NaOH. Кинетич. данные сопоставлены с калориметрич. измерениями теплоты перехода протона в р-ции $HA + L^- \rightarrow A^- + HL$ («теплоты нейтрализации»), где HA — фенол, уксусная, муравьиная и янтарная к-ты, а L^- — ион лиата соответствующего р-рителя. Разность теплот активации в данном р-ре и в воде изменяется от состава р-ра аналогично изменению разности теплот перехода протона в воде и в данном р-ре. И. М.

18796. Кислотно-основный катализ в растворах полиэлектролитов. **М о р а в е ц, У э с т х е д** (Acid-base catalysis in polyelectrolyte solutions. M o r a w e t z H., W e s t h e a d E. W.), J. Polymer Sci., 1955, 16, № 82, 273—281 (англ.; резюме франц., нем.)

Изучена кинетика гидролиза сополимеров акриловой и метакриловой к-т с небольшими кол-вами их *n*-нитроанилидов в сильно основных р-рах. Сополимеры гораздо менее реакционноспособны, чем производные соответствующих моно- и дикарбоновых к-т. Эта разница, повидимому, обязана образованию водородных связей. Скорость основного гидролиза *n*-нитроанилидных групп, соединенных с полимерными к-тами, сильно зависит от замещенных групп при α- и γ-углеродном атоме. Сходство в поведении триметилуксусной и глутаровой к-т указывает на то, что для проявления этого эффекта необходимо соседство двух карбоксильных групп. Стабильность кольца, образованного водородной связью, зависит главным образом от числа групп CH_3 в молекуле, а не от их положения. Найдено, что гидролиз сополимеров сильно ускоряется в присутствии небольших кол-в Ba^{2+}. Авторы объясняют это образованием внутрикомплексных соединений Ba^{2+} с карбоксильными группами и соответствующим уменьшением образования водородных связей. Авторы считают, что полиэлектролиты с реакционноспособными боковыми цепями могут служить моделью комплексов энзимов с субстратом. А. Р.

18797. Гидролитическое разложение эфиров азотной кислоты. Часть III. Кинетическое доказательство ионного обмена между анионными реагентами и растворителем в реакции отщепления по карбонилу (E_{CO} 2). **Б э й к е р, Н и л** (Hydrolytic decomposition of esters of nitric acid. Part III. Kinetic evidence vor ion exchange between anionic reagents and the solvent in the carbonyl elimination reaction (E_{CO} 2). B a k e r J o h n W., N e a l e A. J.), J. Chem. Soc., 1954, Sept. 3225—3233 (англ.)

Изучалось влияние равновесной р-ции $Y^- + C_2H_5OH \rightleftarrows HY + OC_2H_5^-$ (1) на кинетику р-ции отщепления (E_{CO} 2); $Y^- + C_6H_5CH_2ONO_2 \longrightarrow HY + C_6H_5CHO + NO_2^-$ (2) (HY — фенол). Р-ция проводилась в абсолютном C_2H_5OH при 45 и 60,2° в запаянных ампулах. Конц-ия фенолятов определялась титрованием к-той, конц-ия NO_2^- — колориметрически после проведения диазотирования и азосочетания. Константы 2-го порядка р-ции (2) *k* падают в процессе р-ции вследствие образования HY, приводящего по р-ции (1) к уменьшению конц-ии иона $C_2H_5O^-$, более активного, чем Y^-. При добавке HY в исходную смесь величина *k* уменьшается и изменение ее по ходу р-ции становится меньше. *k* линейно связана с $1 / [HY]_0$, причем экстраполяция на нулевое значение $1 / [HY]_0$ дает, по мнению авторов действительное значение константы скорости р-ции (2). При 60,2° эти значения (в *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$) равны: для $Y^- = n\text{-}CH_3OC_6H_4O$ $5{,}63 \cdot 10^{-5}$; для OC_2H_5 $3{,}80 \cdot 10^{-5}$; для *м*-$NO_2C_6H_4O$ $0{,}22 \cdot 10^{-5}$; для *n*-$NO_2C_6H_4O$ $0{,}085 \cdot 10^{-5}$. Зная *k* для р-ции (2) с $Y = C_2H_5O$ ($1{,}345 \times 10^{-2}$ *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$) авторы по скорости р-ции при различных значениях конц-ии HY определяют конц-ию

ХИМ

$\overline{O}C_2H_5$ и находят величину константы равновесия (1) $K_{b'}$, причем величина $\lg k$ линейно связана с $pK_{b'}$. Сходный анализ при применении к р-циям замещения (S_{N2}) в частности $Y^- + C_6H_5CH_2ONO_2 \rightarrow C_6H_5CH_2Y + NO_3^-$, идущей одновременно с р-цией (2), дает менее четкие результаты. Часть II, J. Chem. Soc. 1952, 1208. А. Ш.

18798. **Изучение кинетики разложения *n*-метоксибензофосфорной кислоты в кислой среде. Вьу-Лефори, Румпф** (Étude cinétique de la décomposition de l'acide *p*-méthoxybenzène-phosphonique en milieu acide. Viout (Paule Lesfauries) André, m-me, Rumpf Paul), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 20, 1291—1293 (франц.)

Спектрофотометрическим методом исследована кинетика гидролиза *n*-метоксибензофосфорной к-ты (I) при т-рах 78—136° в присутствии H_2SO_4. В присутствии большого избытка H^+ р-ция подчиняется ур-нию 1-го порядка по отношению к I. С увеличением конц-ии H_2SO_4 (от 9 до 60 вес.%) скорость р-ции возрастает. Кажущаяся энергия активации равна 23,6 *ккал/моль*, $PZ \approx 10^{9,1}$ сек.$^{-1}$ М. Л.

18799. **О кинетике гидратации ацетальдегида. Жибер** (Sur la cinétique de l'hydratation de l'acétaldéhyde. Gibert René), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, **51**, № 7—8, 372—374 (франц.)

Предложен механизм р-ции гидратации CH_3CHO, предполагающий существование в кислых р-рах CH_3CHO мезомерного иона: $CH_3CH=\overset{+}{O}H \longleftrightarrow CH_3\overset{+}{C}H-OH$. Предложенный механизм согласуется с кинетич. исследованиями, проведенными ранее (Bell et Rand, Bull. Soc. Chim. Congres de l'hydroxycarbonylation, 1954, Paris) М. Л.

18800. **Влияние некоторых солей на сольволиз третичного бутилхлорида и третичного бутилбромида в водных растворах ацетона. Спит, Олсон** (Some salt effects on t-butyl chloride and *t*-butyl bromide solvolyses in aqueous acetone solutions. Spieth Frances, Olson A. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1412—1417 (англ.)

Изучено влияние 0,1*M* LiCl, LiBr и $LiClO_4$ на сольволиз *трет*-бутилхлорида (I) и *трет*-бутилбромида (II) в водно-ацетоновых р-рах, содержащих 0,308—0,704 молярной доли воды ($N_в$) при 24,8° и конц-иях I и II 0,03—0,055*M*. Изменение уд. скорости сольволиза при введении соли в р-р подчиняется ур-нию $\lg(k-k^0) = \alpha + \beta N_в$, где k^0 — уд. скорость сольволиза в отсутствие соли. Коэфф. β в случае I для ряда LiCl, LiBr, $LiClO_4$ равны 3,35; 4,117; 4,510; коэфф α при этом составляют —4,551, —4,772, —5,156. При сольволизе II для этого же ряда солей коэфф. β равны 2,903; 3,240; 3,517, а коэфф. α составляют —2,693, —2,826, —2,986. Обсуждены различные варианты объяснения полученных данных. И. М.

18801. **Кинетика и механизм диазотирования. Шмид** (Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. Schmid Hermann), Chemiker-Ztg, 1954, **78**, № 17, 565—572 (нем.; резюме англ., франц., итал.)

Обзор. Библ. 55 назв. Л. Ч.

18802. **Механизм алкилирования ароматического кольца. Кинетическое изучение конденсации бензосульфата бензила с ароматическими углеводородами. Неницеску, Цицейка, Иоан** (Mecanismul alchilării inelului aromatic. Studiul cinetic al condensării benzensulfonatului de benzil cu hidrocarburi aromatice. Nenițescu C. D., Tițeica S., Joan V.), Comun. Acad. R. P. R., 1954, **4**, № 11—12, 737—745 (рум.; резюме русс., франц.)

Исследована р-ция образования дифенилметана (I) путем конденсации бензосульфоната бензила (II) с бензолом. Эту р-цию катализируют сильные к-ты. Поскольку при образовании I высвобождается бензолсульфокислота (III), то р-ция протекает автокаталитически. Эфиры, принимающие на себя протоны, переданные III, полностью ингибируют ее. Р-ция 3-го порядка, энергия активации равна 6780 *кал/моль*. Механизм р-ции может быть передан схемой: $C_6H_5CH_2-OSO_2C_6H_5 + HO_3SC_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5CH_2-HO^+-SO_2C_6H_5 + \overline{O}SC_6H_5$, $C_6H_5CH_2-HO^+-SO_2C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5CH_2^+ + HO_3SC_6H_5$, $C_6H_5CH_2^+ + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CH_2-C_6H_5 + H^+$. Э. Н.

18803. **Доказательство бимолекулярного замещения с анионотропной перегруппировкой (S_N2') в 1-метилаллилбромиде. Ингленд** (Demonstration of bimolecular substitution with anionotropic rearrangement (S_N2') in 1-methylallil bromide. England B.D), J. Chem. Soc., 1955, May, 1615—1622 (англ.)

Изучена кинетика обмена 1-метилаллилбромида (I) и 3-метилаллилбромида (II) с $LiBr^{82}$ (конц-ии I и II ~0,1 *M*, LiBr 0,04 *M*) и кинетика перегруппировок I → II и II → I под действием LiBr (конц-ии I и II ~0,25 *M*, LiBr 0,04 *M*) в р-рах ацетона. В связи со склонностью к самопроизвольной изомеризации при нагревании синтезированные образцы I и II стабилизовались введением небольших кол-в сухого аммиака в газовое пространство над жидкостью. Нагреванием I 260 час. при 50° получено 4,7 и 6,7% II, нагреванием II получено 14 и 17% I. В присутствии 0,04 *M* LiBr в аналогичных условиях из I или II, или смеси I и II, равновесной при термич. изомеризации, получены смеси I и II, содержащие ~75% II. HBr в этих условиях не образуется, что доказано отсутствием обмена с $LiBr^{82}$ отделенной от LiBr реакционной массы при —80°. Скорость перегруппировки и скорость обмена пропорциональна конц-ии LiBr (от 0,01 до 0,1 *M*) в степени 0,75 и конц-ии органич. бромида в первой степени, в связи с чем анионотропные перегруппировки I → II и II → I рассматриваются, как идущие по механизму S_N2' — бимолекулярное замещение с перегруппировкой (дробный порядок р-ции по LiBr объясняется неполной диссоциацией LiBr в р-рах ацетона). Получены следующие значения теплот активации (*ккал/моль*) (первая цифра) и логарифмов предэкспонента (*л/моль сек*): обмен I в интервале от — 6,2 до 30,0° 16,5, 9,06; перегруппировка I → II от 30 до 75 19,4, 9,4; обмен II от —33 до —18° 14,7, 9,93; перегруппировка II → I ~139, ~9. И. М.

18804. **Реакция хлорамина с аммиаком в жидком аммиаке. Сислер, Нет, Херли** (The chloramine— ammonia reaction in liquid ammonia. Sisler Harry H., Neth Floyd T., Hurley Forrest R.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 15, 3909—3911 (англ.)

Реакция хлорамина (I) с NH_3 изучалась в автоклаве путем определения содержания гидразина (II) в продуктах р-ции. Р-ция заканчивается за 15 мин. Повышение т-ры вызывает увеличение выхода II. При 80° увеличение начальной конц-ии I от 0,1 до 0,2 *M* приводит к уменьшению выхода II от 80 до 55%. При 80° и начальной конц-ии I 0,2 *M* выход II составляет ~50%; выход снижается до 17% при добавке 0,17 *моль/л* II. Авторы объясняют это расходом I по р-ции $2NH_2Cl + N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2NH_4Cl$. Добавка 0,42 *моль/л* хлористого аммония снижает выход II на 7%, 2,2 *моль/л* — на 15%. А. П.

18805. **Исправления к статье: «Конкурентное замещение в бензоле и его производных». Говоре** (Substitution compétitive du benzène et de ses dérivés.

Gavoret, m-me), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, 51, № 7—8, 404 (франц.)
К РЖхим 1954, 47860

18806. Скорости горения изопропенил- и диизопропенилацетилена. Уагнер (Burning velocities of isopropenyl and diisopropenyl acetylene. Wagner Paul), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 9, 2650—2651 (англ.)

Нормальные скорости распространения пламени (СРП) изопропенилацетилена (I) и диизопропенилацетилена (II) с воздухом определялись в открытой горелке при давлении 1 *ата*. Максим. СРП для I при начальной т-ре смеси 298°К равна 62 *см/сек* и соответствует 105% стехиометрич. конц-ии топлива. В связи с высокой т-рой кипения II СРП определялись при т-рах 425 и 377°К; максим. СРП 88 и 74 *см/сек*, а экстраполированная к 298°К 52,3 *см/сек*. В. Б.

18807. Термометрия газовых взрывов по методу сопротивления с двумя проволоками. Раунтуэйт (Double wire method of resistance thermometry in gaseous explosions. Rounthwaite C.), Fuel, 1955, 34, Suppl. Apr., 59—70 (англ.)

Излагается методика измерения т-ры T_G газа при взрывах газовых смесей в закрытых сосудах. В отличие от обычного термометра сопротивления используются две проволоки с кварцевым покрытием разного диаметра (0,014 и 0,038 *мм*), что позволяет заменить абс. значения коэфф. теплоотдачи для двух проволок их отношением, менее зависящим от скорости конвективных потоков и толщины пограничного слоя газа; расчет проводится по ур-нию: $T_G = (H_l T_s / H_s - h_l T_l / h_s) / (H_l / H_s - h_l / h_s)$, где H — скорость теплоотдачи к проволоке теплопроводностью и конвекцией, T — т-ра проволоки, h — коэфф. теплоотдачи для толстой (с индексом s) и тонкой (с индексом l) проволок. Значения H и T рассчитываются по сопротивлению проволочек с учетом лучеиспускания. Производя измерения в тех же условиях с платиноиридиевой проволокой без покрытия, определяют по разности т-р нагрев голой проволоки, обязанный рекомбинации на ней активных частиц. Приняв, что в случае богатой смеси CO с O_2 (88,25% CO + 0,25% H_2 + 11,5% O_2) активными частицами являются атомы O, определяют их конц-ию с изменением радиуса пламени r в сферич. сосуде. Конц-ия O падает от 1,20% для $r = 1,9$ *см* до 0,57% для $r = 4,45$ *см*. Невыделяющаяся при взрыве энергия, соответствующая конц-ии O, составляет соответственно 6,27% и 1,65%. В. Б.

18808. Равновесные температура и состав газов за фронтом детонационной волны. Уир, Моррисон (Equilibrium temperatures and compositions behind a detonation wave. Weir Alexander, Jr, Morrison, Richard B.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 5, 1056—1060 (англ.)

Температура и состав газов за фронтом детонационной волны (ДВ) рассчитывались по измеренной скорости ДВ с помощью ур-ний Чепмэн-Жуге, в сочетании с системой ур-ний хим. равновесий методом последовательных приближений. Результаты расчетов для смесей O_2 с $н = C_6H_{14}$, C_3H_8, C_2H_2 приведены в виде кривых изменения по составу смеси конц-ий: H, O, OH, CO, CO_2, H_2O, H_2 и т-р. Максим. конц-ии O и OH соответствуют стехиометрич. смеси остальных продуктов — более богатым смесям. Максим. т-ра ДВ для C_2H_2 и C_3H_8 также соответствует стехиометрич. составу, а для C_6H_{14} растет с обогащением выше 12% и превышает адиабатич. т-ру пламени на ~ 1000—1200°. А. С.

18809. Реакция азота с ураном. Маллетт, Гердс (Reaction of nitrogen with uranium. Mallett M. W., Gerds A. F.), J. Electrochem. Soc., 1955, 102, № 6, 292—296 (англ.)

Скорости р-ции N_2 с ураном при т-рах 550—900° определены измерением объемов газа, поглощенного металлом при давлениях N_2 от $^3/_4$ до 1 *атм*. N_2 очищался над Zr-стружками при 850° и сушился пропусканием через ловушку, охлаждаемую смесью твердой CO_2 с ацетоном. Образцами служили стержни из урана (чистоты 99,96%) диаметром 8, длиной 37 *мм*. Перед опытом поверхность образцов очищалась от окиси карборундовой бумагой в атмосфере сухого А; затем образцы тренировались в вакууме при т-рах 650, 750 или 850 — 900°, соответствующих областям устойчивости каждой из трех аллотропных форм урана. При р-ции с N_2 поверхность урана покрывается плотной пленкой, постепенно разрыхляющейся при соприкосновении с воздухом. Пленка, образованная при 550—750°, по данным рентгеновского анализа, имеет состав UN_2 с небольшими примесями U_2N_3. При 775—900° она состоит из смеси UN, U_2N_3 и UN_2. Р-ция во всем температурном интервале 550—900° следует параболич. закону. Реакция имеет начальный индукционный период длительностью от 1 до 15 мин., объясняемый наличием тонкой окисной пленки. При далеко зашедшей р-ции происходит отклонение от параболич. закона в сторону бóльших скоростей, указывающее на растрескивание поверхностной пленки. В интервалах 550—750 и 775—900° энергии активации имеют постоянные значения, равные соответственно 25 500 ± ± 1800 и 15 100 ± 2000 *кал/моль*, а константы скорости р-ции равны соответственно $202 \exp(-25500/RT)$ и $3,95 \exp(-15100/RT)$. Наличие связи между изменением кажущейся энергии активации и переходом урана из β- в γ- форму при 770° не установлено. И. Т.

18810. Реакции водорастворимых солей с парообразными веществами в присутствии водяного пара с образованием твердых продуктов. Эпштейн Д. А., Никонова И. Н. В сб.: Исследования по прикл. химии. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1955, 50—57

Динамич. методом изучалось взаимодействие кристаллич. NaCl и KCl с парами HNO_3 в струе сухого и влажного воздуха при т-рах 120—175°; наблюдалось образование твердых нитратов и газообразных продуктов р-ций: $3\,RCl_{тв} + 4\,HNO_{3\,газ} = 3\,RNO_{3\,тв} + NOCl_{газ} + Cl_{2\,газ} + 2\,H_2O_{газ}$ (1), (R — Na, K). Пары H_2O резко ускоряют р-цию (1) и устраняют период индукции, наблюдающийся в отсутствие H_2O. Скорость (1) растет с увеличением конц-ии паров H_2O и HNO_3 в парогазовой смеси, с понижением т-ры, при переходе к поликристаллич. агрегатам со смесью и при уменьшении размеров частиц исходной соли. Эти изменения больше при р-ции с KCl, чем при р-ции с NaCl. Образующиеся нитраты имеют пористую структуру. Авторы считают что в первой стадии скорость р-ции (1) определяется скоростью топохим. р-ции образования новой фазы, а при дальнейшем течении процесса — скоростью переноса HNO_3 через слой продукта р-ции. В начальный период адсорбированная H_2O катализирует образование зародышей новой фазы, а в дальнейшем способствует разрушению твердого тела и образованию пор, облегчающих проникновение паров HNO_3 вглубь твердого тела. О. К.

18811. О кинетике взаимодействия металлов с водой. Лепинь Л. К., Докл. АН СССР, 1954, 99, № 1, 117—120

Кинетические особенности взаимодействия высокораздробленных металлов с водой интерпретированы на основе предположения о промежуточном образовании гидридов (по ур-нию $2M + H_2O \rightarrow M(OH) + MH$) с их последующим разложением. Скорость взаимодействия металла с водой выражена ур-нием: $dm / dt = k_1 \times (m_0 - m) C_{эл} / \sigma$ (1) (k_1 — константа, зависящая от

т-ры, строения поверхностных слоев металла и воды и от коэфф. диффузии, m_0 — начальная масса металлич. фазы, m — масса металла, прореагировавшая ко времени t, $C_{ал}$ — величина, характеризующая число электронов, принимающих участие в образовании гидридной фазы, σ — толщина слоя образующихся продуктов р-ции). При низких т-рах, когда скорость диффузии намного превышает скорость других стадий р-ции, изменениями в величине σ можно пренебречь, и интегрирование ур-ния (1) дает выражение: $\alpha_t = 1 - e^{-kt^n}$(2), где α_t — доля металла, прореагировавшая ко времени t, k — константа скорости, n — постоянная, равная двум для металлов, дающих гидриды с резко выраженным солевым характером, и единице для металлов, дающих гидриды с ковалентной связью. При более высоких т-рах, когда лимитирующей стадией становится диффузия, справедливо ур-ние (2) с показателем при t, равным 0,5. При рассмотрении металла в виде массивных кусков интегрирование ур-ния (1) дает ур-ние $m / m_0 = Kt^n$, приводящее к трем основным наблюдаемым на опыте случаям при $n \to 2$, $n = 1$ и $n \to 0{,}5$. Авторы считают наиболее вероятным топохим. характер взаимодействия между металлом и водой. И. Т.

18812. Разложение карбонатов щелочно-земельных металлов. Сато, Ямамото (アルカリ土類炭酸鹽の分解について. 佐藤亂文, 山本弘), 東芝レビュー, Тосиба рэбю, Toshiba Rev., 1954, 9, № 11, 1079—1085 (япон.)

В связи с исследованием методов приготовления оксидных катодов и изучением их изменений при работе измерялись скорости разложения смесей карбонатов щел.-зем. металлов различного состава и хим. происхождения. Скорости разложения $(Ba{\cdot}Sr{\cdot}Ca)CO_3$, $(Ba{\cdot}Sr)CO_3$ и $(BaCO_3 + SrCO_3)$, как правило, совпадают. $(Ba{\cdot}Sr)CO_3$ разлагается как твердый р-р, а не как смесь $BaCO_3$ и $SrCO_3$. При нагревании смеси $(BaCO_3 + SrCO_3)$ сначала образуется $(Ba.Sr)CO_3$, который разлагается как твердый р-р. И. Т.

18813. Тезисы докладов, представленных на конференции по вопросам каталитической химии 4 апреля 1954 г. в Токио (昭和 29 年度觸媒化學討論會記事), 觸媒, Сёкубай, Catalyst, 1955, № 11, 37—60 (япон.)

1. Структура природных силикагелей и их каталитич. активность при окислении ацетальдегида в газообразной фазе. 2. Глиноземные катализаторы (К). 3. Скорость гидрогенизации этилена на трехокиси ванадия. 4. Действие гопкалитового К при низкотемпературном окислении. 5. NiO-К на диатомите. 6. Смешанные К на основе NiO и SiO_2. 7. Электронно-микроскопическое морфологич. и диффракционное исследование процесса образования металлич. частиц из окислов металлов при восстановлении водородом. 8. Окисление и восстановление чистых железных проволок. 9. Структура поверхности Ni-К с примесью Cu. 10. О факторах, влияющих на активность ренеевских Ni-К. 11. Изменение поверхности ренеевских Ni-К при выщелачивании сплава. 12. Каталитич. гидрогенизация на металлич. сплавах. 13. О К синтеза винилацетата в газообразной фазе. 14. О механизме р-ции синтеза винилацетата. 15. Каталитич. действие альдегида и кислорода на полимеризацию винилацетата. 16. Механизм синтеза NH_3 при высоких давлениях. 17. Скорость изотопного обмена в струе газа над неподвижным К. 18. Скорость каталитич. обмена атомами O между газообразным O_2 и паром H_2O. 19. Механизм каталитич. гидрогенизации при высоком давлении. 20. Толкование изотермы адсорбции с точки зрения теории скоростей хим. р-ций. 21. Теория вероятности и квантовая механика. Л. Л.

18814. О роли свободных валентностей в гетерогенном катализе. Воеводский В. В., Волькенштейн Ф. Ф., Семенов Н. Н. В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 423—440

Приведено объединенное изложение цепной концепции протекания гетерогенных процессов (РЖХим, 1956, 6450) и электронной теории адсорбционных и каталитич. процессов на полупроводниках (РЖХим, 1954, 47901; 1955, 7253; 1956, 6446). В. В.

18815. Исследование связи между каталитическими и полупроводниковыми свойствами окиси цинка. Мясников И. А., Пшежецкий С. Я., Пробл. кинетики и катализа, 1955, 8, 175—179

Более полно изложены результаты авторов, опубликованные ранее (РЖХим, 1956, 12442). В. С.

18816. О природе активного субстрата в синтезе Фишера — Тропша на кобальтовых катализаторах. Састри, Сринивасан (On the nature of the active substrate in Fischer — Tropsch synthesis over cobalt catalysts. Sastri M. V. C., Srinivasan S. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 12, 2898—2900 (англ.)

Для определения доли занятой свободными атомами Co поверхности Co—ThO_2—MgO—кизельгур-катализатора состава 100 : 6 : 12 : 200 (**I**), при 86° К снимались изотермы адсорбции N_2 и CO на **I** после каждой из следующих последовательных обработок **I**: 1) восстановления при 300°, 2) проведения на нем синтеза со смесью 1CO : $2H_2$ при повышении т-ры от 150 до 190° до образования заметных кол-в масла, 3) повторного восстановления при 200—300°, 4) полного обуглероживания поверхности в присутствии окиси углерода при 200—250°. Отношение объема хемосорбированного CO (V_{CO}) к объему N_2, соответствующему насыщ. монослою (V_m), принималось авторами за меру доли поверхности **I**, занятой свободными атомами Co. После последовательных обработок **I** $V_{CO} : V_m$ найдено равным соответственно 0,55; 0,66; 0,52 и 0,17 при сравнительно мало изменяющейся уд. поверхности (соответственно 24,5; 15,0; 24,0 и 18,8 *м²/г*). Значительная величина V_{CO} для **I** после проведения синтеза (2,20 *мл/г*) по сравнению с малым V_{CO} для обуглероженного **I** (0,70 *мл/г*) свидетельствует, по мнению авторов, о том, что CO в условиях синтеза хемосорбируется на **I** без заметного образования карбида или окисла Co. М. С.

18817. Использование металлов группы платины в качестве катализаторов. Розенблатт, Кон, Картер, Селигман, Бурман (L'utilisation des métaux de la famille du platine comme catalyseurs. Rosenblatt E. F., Cohn G., Carter F. E., Seligman B., Burman L. C.), Rev. métallurgie, 1955, **52**, № 7, 529—536 (франц.)

Обзор из 4 частей. 1. Окисление аммиака на массивных металлич. катализаторах (К) (производство HNO_3 и HCN). 2. К для р-ций в газовой фазе. 3. Использование в хим. промышленности трегерных К, содержащих металлы группы Pt. 4. Нанесенные К из металлов группы Pt в нефтяной промышленности. Библ. 4. назв., 9 патентов. Д. Д.

18818. К вопросу о каталитических свойствах природных глин. Шарапов М. Н., Скляр В. Т., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1955, вып. 28, 170—180

Изучена каталитич. активность бентонитовой глины из западных областей Украинской ССР по отношению к крекингу широкой масляной фракции при 475—480° и к крекингу *н*-гептана при 600° при атмосферном давлении. Высокое содержание H_2 в газах крекинга

XUM

и ароматич. углеводородов в бензине и небольшое содержание олефинов свидетельствует о развитии на глине специфич. р-ций дегидроциклизации насыщ. парафинов и дегидрирования нафтенов. Присутствие 5—20% H_2SO_4 почти не изменяет каталитич. активности глины, добавка 5—20% HCl повышает ее на 25—35%, что объясняется авторами удалением отрицательно-действующего катиона Ca. По мнению авторов, каталитич. активность глин обусловлена не их хим. составом, а составом и величиной их поглощающего комплекса (Гедройц К. К., Учение о поглотительной способности почв. Изд. 3-е, М., 1932) О. К.

18819. Обратимость адсорбции каталитических ядов. Часть III. Адсорбция и десорбция тионафтена и тионафтола на платине. Макстед, Болл (The reversibility of the adsorption of catalyst poisons. Part III. Adsorption and desorption of thionaphten and thionaphtol on platinum. Maxted E. B., Ball G. T.), J. Chem. Soc., 1954, Aug., 2778—2784 (англ.)

Изучена адсорбция β-тионафтола, тионафтена и некоторых других серусодержащих каталитич. ядов из р-ров уксусной к-ты или этилового спирта на Pt-черни при 20° и их десорбция. Сравнение кинетич. кривых адсорбции β-тионафтола из р-ров CH_3COOH на Pt и его десорбции доказывает, по мнению авторов, обратимость процесса адсорбции. Одни серусодержащие яды могут быть вытеснены с поверхности другими серусодержащими ядами или большими кол-вами непредельных соединений. Это подтверждается данными по уменьшению скорости адсорбции β-тионафтола из р-ра в C_2H_5OH и тионафтена из р-ра в CH_3COOH в присутствии циклогексена, по уменьшению скорости адсорбции диметилсульфида из р-ра в C_2H_5OH в присутствии кротоновой к-ты, а также опытами по оптически обнаруженному вытеснению тионафтена с поверхности Pt тиофеном. Часть II см. РЖХим, 1954, 26947. О. К.

18820. Исследование поверхности смешанных катализаторов адсорбционным методом. Д'ор, Ожеховский (Analyse de la surface d'un catalyseur mixte par mesures d'adsorption. D'Or L., Orzéchowski A.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, 51, № 9, 46?—472 (франц.)

Изучалась адсорбция водорода и фенола на смешанных никелевых катализаторах, содержащих 10—75% CeO_2. Катализаторы готовились совместным осаждением карбонатов Ni и Ce из смешанных р-ров азотнокислых солей Ni и Ce р-ром карбоната аммония с последующим восстановлением водородом при 350° и откачкой до 10^{-6} *мм* рт. ст. Адсорбция водорода измерялась при 180° и атмосферном давлении, а также при низких давлениях при —196°; адсорбция фенола измерялась при низких давлениях при 180° с помощью объемного и весового методов. На основании анализа изотермы адсорбции водорода при 180° авторы считают, что водород сорбируется в виде атомов. С изменением конц-ии CeO_2 в катализаторе изменяется доля поверхности, занятой никелем. Изучение адсорбции водорода при т-рах—196 и 180° при низких давлениях, по мнению авторов, показало, что на поверхности катализатора существуют две формы никеля: 1) «металлическая», аналогичная в отношении адсорбции H_2 при —196° напыленным в вакууме слоям Ni и 2) аморфная, или очень мелко кристаллич., или каким-то образом активированная «промотором». Фенол на всех образцах, в том числе и на чистом CeO_2, при 180° и при низких давлениях адсорбируется необратимо. При контакте катализаторов с парами фенола при 180° в объеме появляется неконденсирующийся при —180° газ, состоящий преимущественно из водорода. Кол-ва этого газа совпадают с кол-вами водорода, адсорбирующимися на этих контактах при насыщении при — 195° и 0,1 *мм* рт. ст. Авторы объясняют это хим. адсорбцией фенола на металлич. форме никеля с освобождением двух атомов водорода на одну молекулу фенола. Авторы считают, что на другой форме никеля адсорбция фенола не сопровождается хим. превращением. Л. М.

18821. К вопросу об определении константы скорости реакции и эффективного коэффициента диффузии внутри пористого катализатора из кинетических данных. Белоногов К. Н., Попов Б. И., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 7, 1187—1192

Дается теория метода изучения кинетики р-ции на пористом катализаторе, запрессованном в виде полого цилиндра, по узкому внутреннему каналу которого течет реагирующая смесь. Рассматривается обратимая р-ция $A \rightleftarrows B$ первого порядка в предположении, что реагируют только адсорбированные молекулы, адсорбция подчиняется закону Генри и коэфф. диффузии не зависят от состава газа. Решается система дифференциальных ур-ний, описывающих процессы подвода реагентов к внешней поверхности катализатора, внутренней диффузии компонентов, их адсорбции и десорбции и хим. р-ции на поверхности катализатора. Получено выражение для k — общей константы скорости процесса: $k \cdot \tau \cdot = \ln[(c_0 - c_p)/(c - c_p)]$, где τ—время соприкосновения газа с катализатором, c_0, c и c_p — начальная, текущая и равновесная конц-ии реагирующего в-ва. При низких т-рах и малой активности катализатора $\ln[(c_0 - c_p)/(c - c_p)] = (N/v_{об}) \cdot \pi \cdot (R_2^2 - R_1^2) l (1 + k_p)$ (где R_1, R_2— внутренний и внешний радиусы катализатора, l—его длина, k_p — константа равновесия р-ции, $v_{об}$ — объемная скорость газового потока), т. е. скорость процесса прямо пропорциональна объему катализатора и константе скорости р-ции на поверхности N, и р-ция протекает во внутренней кинетич. области. При высоких т-рах скорость процесса определяется скоростью внешней диффузии. Для вычисления N необходимо решить систему 3 ур-ний, составленных по опытным данным для 3 катализаторных трубок с различными толщинами стенок. Для определения эффективных коэфф. диффузии внутри пористого катализатора необходимо знать или значение коэфф. диффузии для одного из компонентов, или их отношение. Д. Д.

18822. Исследование роли процессов переноса вещества в реакции конверсии окиси углерода. Белоногов К. Н., Попов Б. И., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 8, 1383—1395

Исследована роль внешней и внутренней диффузии в р-ции конверсии CO с водяным паром на железоокисном катализаторе (К) при т-рах 300—500° и линейных скоростях газового потока от 3,00 до 6,68 *м/сек*. Катализатор использовался в форме полых цилиндрич. стержней, по внутреннему каналу которых пропускалась реакционная смесь. Варьировалась толщина и пористость стенок и состав исходной смеси. В пределах 300—400° и при отсутствии продуктов р-ции в исходной смеси процесс удовлетворительно описывается выведенным ранее (см. реферат 18821) ур-нием: $\ln(c_0 - c_p)/(c - c_p) \doteq k\tau$, где c_0, c и c_p — начальная, текущая и равновесная конц-ии CO, k — константа скорости процесса, зависящая от констант скоростей диффузии и р-ции на поверхности, τ — время соприкосновения газа с катализатором. Температурная зависимость константы скорости суммарной р-ции, в отличие от р-ции на поверхности, не подчиняется ур-нию Аррениуса, что указывает на наличие диффузионного торможения. Торможение р-ции из-за внешней диффузии при т-рах

ХИМ

300—400° незначительно и, выраженное через относительное уменьшение константы скорости р-ции, н превышает 10%; при 500° оно меньше 20%. На основании расчета степени использования внутренней поверхности показано, что внутридиффузионное торможение играет значительную роль, особенно при т-рах выше 350°. И. Т.

18823. **Каталитическое действие некоторых ферроцианидов на разложение перекиси водорода.** Эркут (Effets catalytiques de quelques ferrocyanures sur la décomposition du peroxyde d'hydrogene. Erkut Hiraman), Istanbul Ünivl. fen fak. mec., 1954, C19, № 1, 1—14 (франц.: резюме англ., турец.)

Изучено разложение H_2O_2 в р-ре в присутствии мелкодисперсных ферроцианидов Cu, Fe, Ag, Ni, Co, Mn, Cd, Pb и Hg при 5—40°. Наиболее активен $Cu_2Fe(CN)_6$(I), мало активен $Fe_2Fe(CN)_6$, остальные ферроцианиды неактивны. Соли $CuSO_4$, $NiCl_2$, $CoSO_4$, $Cd(NO_3)_2$, $MnSO_4$, $HgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, а также желатина, добавленные в р-р, уменьшают активность I, из них наиболее сильное отравляющее действие оказывают $HgCl_2$ (II) и $Pb(NO_3)_2$, наиболее слабое $CuSO_4$. Уменьшение скорости р-ции в присутствии II дается ур-нием: $k_v/k_0 = av/(1 + bv)$, где k_v — константа скорости в присутствии v *см*³ насыщ. р-ра II, k_0 — константа скорости без II, a и b — константы. Поверхность I, вычисленная по максим. отравляющему действию II равна 32,8 *м²/г*, средний размер частиц $\sim 1{,}03 \cdot 10^{-5}$ см. $FeCl_3$ и Na_2S увеличивают скорость р-ции в присутствии I. Энергия активации разложения H_2O_2 в присутствии I равна 11 600 *кал/моль*. О. К.

18824. **Исследование закономерностей радиационно-химического гомогенного и гетерогенного образования перекиси водорода.** Веселовский В. И., Миллер Н. Б., Шуб Д. М., Сб. работ по радиационной химии, М., Изд-во АН СССР, 1955, 49—60

Исследовано образование H_2O_2 при действии γ-излучения Co^{60} (в некоторых опытах β-излучения с энергией 100 *кв*) в 0,03—0,1 н. водн. р-рах NaOH, конц. р-ре $Ba(OH)_2$, а также в 0,01 н. р-ре NaOH в присутствии суспензии ZnO (2 *г* на 100 *мл* р-ра). Для контроля за образованием H_2O_2 во время облучения системы применен метод анодной полярографии с вращающимся Pt-электродом (РЖХим, 1954, 35690). Выход H_2O_2 в р-рах NaOH и $Ba(OH)_2$ составляет $\sim 1{,}7$ *экв* на 100 *эв* поглощенной энергии. В р-рах NaOH после 8—10 час. облучения достигаются стационарные конц-ии H_2O_2, равные $4 \cdot 10^{-4}$ *М*. В р-ре $Ba(OH)_2$ за счет образования осадка BaO_2 удается затормозить обратные р-ции и реализовать разделение продуктов радиолиза воды и стационарное накопление H_2O_2. В присутствии суспензии ZnO при действии γ-излучения выход H_2O_2 в 3—5 раз больше по сравнению с ее выходом в том же р-ре в отсутствие ZnO. Высказано предположение, что ускорение р-ции обусловлено процессами электронного возбуждения полупроводника (ZnO) при поглощении γ-излучения. О. К.

18825. **Исследование закономерностей радиационно-химического гомогенного и гетерогенного распада перекиси водорода.** Веселовский В. И., Тюриков Г. С., Сб. работ. по радиационной химии, М., Изд-во АН СССР, 1955, 61—65

Изучена р-ция распада нестабилизированной H_2O_2 в 83%-ном р-ре под действием γ-излучения Co^{60} как в гомог. среде, так и в присутствии частично окисленного железа (Fe/Fe_2O_3). Величина выхода гомог. распада H_2O_2 под действием γ-излучения, составляющая 185 молекул на 100 *эв* поглощенной энергии при 10°, 335 молекул при 25° и 370 молекул при 40°, заставляет, по мнению авторов, принять цепной механизм р-ции. В присутствии Fe/Fe_2O_3 выход р-ции под действием γ-излучения увеличивается в 2—2,5 раза. Скорость распада H_2O_2 пропорциональна корню квадратному из интенсивности излучения. Энергия активации гомог. распада 6—7 *ккал/моль*, гетерог. распада 4—5 *ккал/моль*. Для истолкования влияния полупроводника (Fe_2O_3) на возбуждение гетерог. радиационно-химической р-ции предложено несколько механизмов инициирования цепи на поверхности полупроводника под действием излучения. О. К.

18826. **Кинетика и механизм каталитического окисления CO на ванадиевом катализаторе.** Хьюз, Хилл (Rate law and mechanism for the oxidation of carbon monoxide over a vanadium oxide catalyst. Hughes Mack F., Hill George Richard), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 5, 388—391 (англ.)

Окисление CO на окиси ванадия изучалось в струе смеси CO с воздухом при т-рах 377—431°. Показано, что скорость р-ции (v) не зависит от кон-ии O_2 и CO_2 в смеси и зависит только от парц. давления CO (P_{CO}): $v = AP_{CO}/(1 + BP_{CO})$. Предложен механизм р-ции: 1. (VO) + CO → (VOCO). 2. (VOCO) → (V) + CO_2. 3. (V) + (½) O_2 → (VO) (скобками отмечены поверхностные соединения), исходя из которого авторы методом стационарных состояний получили соответствующее эксперим. данным выражение $v = (k_1k'P_{CO})/[1 + (k_1/k_2)P_{CO}]$, где k_1, k_2—константы скоростей процессов 1; 2. Экспериментально были определены теплоты активации для адсорбции CO — 28,4 *ккал/моль* и для десорбции CO_2 — 6,2 *ккал/моль*. Предполагая энтропию активации десорбции CO_2 равной 0, авторы нашли, что k' — число активных участков на 1 *см*² поверхности катализатора равно всего 20. Вычисленная энтропия активации для адсорбции CO равна —39 *кал. град*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$. Э. Е.

18827. **Обмен кислородом между CO_2 и CO в присутствии угля.** Орнинг, Стерлинг, (Oxygen transfer between carbon dioxide and carbon monoxide in the presence of carbon. Orning A. A., Sterling E.), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 11, 1044—1047 (англ.)

Изучалась р-ция $C^{14}O_2 + CO = C^{14}O + CO_2$ (1) в присутствии различных образцов угля и графита при т-рах 650—900°. Скорость (1) различна для разных образцов угля и графита и зависит от их хим. состава, физ. состояния, содержания катализирующих добавок. Она максимальна в присутствии кокса, активированного 6% K_2CO_3. Скорость (1) возрастает с увеличением содержания CO в газовой смеси. По мнению автора, р-ция осуществляется через равновесную стадию $CO_2 \rightleftarrows O_{(адс)} + CO$ (2). Полученные данные по обмену кислорода между углем и восстановительными и окислительными газами позволяют считать этот процесс (2) предварительной стадией процесса газификации угля. М. Б.

18828. **Полярографическое исследование гидрогенизационного процесса IV. Гидрогенизация смесей аллилацетата с дву- и трехзамещенными этиленами.** Маркман А. Л., Гороховская А. С., Ж. общ. химии, 1954, 24, № 8, 1332—1342

С помощью полярографич. анализа исследовалась каталитич. гидрогенизация бинарных смесей аллилацетата (I) с малеиновой (II), фумаровой (III), коричной (IV), итаконовой (V) к-тами, а также с окисью мезитила (VI) при 25° в спирт. р-рах. Опыты проводились на Pt- и Pd-катализаторах методом, разработанным ранее (РЖХим, 1954, 32132). В смесях с II в первую очередь гидрируется I; показатель селективности S на Pd равен 0,930—0,936, на Pt 1. Для других смесей получены следующие значения S : I + III на Pd 0,758—0,761, на Pt 1; I + IV на Pd 0,512—0,528,

XUM

на Pt 0,990; I + V на Pt 0,882, на Pd 0,854—0,845; I + VI на Pd 1, на Pt 0,993. При не строго селективном течении процесса I гидрируется с большей скоростью, чем другие компоненты. Разработана методика полярографич. анализа VI. Отмечено, что правило С. В. Лебедева (Лебедев С. В., Якубчик А. О., ЖРХО, 1927, 59, 981) о селективном гидрировании бинарных смесей не всегда оправдывается. Часть III см. РЖХим, 1955, 51806. К. Р.

18829. Полярографическое исследование гидрогенизационного процесса. V. Гидрогенизация смесей двузамещенных этиленовых производных. Маркман А. Л., Ж. общ. химии, 1954, 24, № 8, 1343—1355

Исследована каталитич. гидрогенизация бинарных смесей олеиновой (I), малеиновой (II), фумаровой (III), коричной (IV), итаконовой (V) к-т при 40° в р-рах C_2H_5OH на Pd- и Pt-катализаторах. В присутствии Pd смеси II + IV, I + III гидрируются одновременно с почти одинаковыми скоростями, а IV + I с преимущественным реагированием IV, показатель селективности *S* равен 0,810. Гидрирование I + II, III + IV на Pd идет селективно, в первую очередь реагирует второй компонент (*S* соответственно равно 0,969 и 0,923). В присутствии Pt все исследованные смеси (II + IV, III + IV, I + IV, I + II) показали полную или почти полную селективность. Гидрирование смесей симметричных двузамещенных этиленов с несимметричными V в присутствии Pd или Pt протекает селективно, причем симметричный двузамещенный этилен гидрируется в первую очередь. Изученные соединения по предпочтительности их гидрирования в бинарных смесях расположены в ряды: в присутствии Pd II, IV > I, III > V; в присутствии Pt II > III > IV > I > V. К. Р.

18830. О гидрировании окиси углерода на рутениевых катализаторах. Сообщение 2. Селективность и микроструктура рутениевых контактов. Гийе, Юц, Гийе (Über die Kohlenoxydhydrierung an Rutheniumkatalysatoren. 2. Mitteilung. Selektivität und Mikrostruktur von Ruthenium-Kontakten. Guyer A., Jutz J., Guyer P.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 4, 971—976 (нем.)

Изучено влияние микроструктуры Ru-катализаторов (I) на селективность их в синтезе Фишера — Тропша. Параллельно увеличению среднего радиуса пор (*R*) и сокращению уд. поверхности в результате прокаливания I при т-рах от 215 до 475° наблюдается увеличение доли твердых парафинов (II) в продуктах синтеза. Для I из спектрально чистого Ru доля II возрастает с 73 до 95% при увеличении т-ры прокаливания с 215 до 450° и увеличении *R* в ~ 1,3 раза; для I со следами щелочей доля II возрастает соответственно с 17 до 37% при увеличении *R* в ~2,7 раза. Суммарный выход продуктов синтеза падает с ростом т-ры прокаливания I. Увеличение доли II с возрастанием *R* наблюдается и у I с добавками MgO. Как доля II, так и *R* при увеличении кол-ва MgO проходят через резкий максимум при содержании MgO, равном 1,5%. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 15960. М. С.

18831. Дегидратация смеси изопропилового спирта с водой на нихроме. Котелков Н. З., Ж. прикл. химии, 1954, 27, № 10, 1090—1093

Изучалась дегидратация изопропилового спирта (I) на «обугленной» нихромовой спирали в присутствии H_2O для выяснения применимости кинетич. ур-ния $m = KM / [(\alpha_2/\alpha_1)(N - M) + M + (K/2)]$ (1) (*N* — общее кол-во смеси, *M* и *m* —, соответственно, кол-ва исходного и прореагировавшего I, α_1 и α_2 — адсорбционные коэфф., соответственно, H_2O и I, *K* — постоянная), полученного ранее для дегидратации спиртов гомологич. ряда на другом катализаторе (Борк А. Х., Толстопятова А. А., Ж. физ. химии, 1938, 12, 245). Опыты проводились проточным методом, при т-рах 250—350°, со смесями, содержащими 19,7—99,7 мол. % I. Экспериментальные данные согласуются с ур-нием (1); $\alpha_2 / \alpha_1 = 0{,}63$; энергия активации равна 9400 *кал/моль*. С. К.

18832. Двуокись циркония как катализатор дегидрогенизации и дегидратации. Баландин А. А., Толстопятова А. А., Ферапонтов В. А., Докл. АН СССР, 1955, 103, № 4, 611—614

На примерах дегидрогенизации (ДГ) циклогексана (I), а также ДГ и дегидратации (ДГР) изопропилового (II) и этилового (III) спиртов исследовалась каталитич. активность ZrO_2, приготовленной осаждением гидроокиси Zr (из азотнокислой соли аммиаком), дегидратировавшейся далее при 200° в токе воздуха. Для смесей II ацетон определялись относительные адсорбционные коэфф. (*z*). Степень превращения в кинетич. опытах не превышала 30%, поэтому энергия активации ε рассчитывалась по скорости образования газа: $\varepsilon_{\text{I-ДГ}} = 33{,}4$; $\varepsilon_{\text{II-ДГ}} = 30{,}9$; $\varepsilon_{\text{III-ДГ}} = 29{,}1$; $\varepsilon_{\text{II-ДГР}} = 44{,}3$; $\varepsilon_{\text{III-ДГР}} = 38{,}5$ *ккал/моль*. При 297—333° ZrO_2 на 70—90% дегидратирует и на 10—30% дегидрирует II, причем побочных продуктов не обнаруживается. В интервале 480—522° при ДГ I на ZrO_2 в газообразных продуктах р-ции обнаружено 95—99% H_2, до 4% парафинов, <1% олефинов. При ДГ и ДГР III на ZrO_2 при т-ре 316—348°, кроме 54—66% непредельных углеводородов и 34—43% H_2, образуется до 2,5% парафинов. В соответствии с теорией $\varepsilon_{\text{II-ДГ}} \approx \varepsilon_{\text{III-ДГ}}$, однако $\varepsilon_{\text{II-ДГР}} < \varepsilon_{\text{III-ДГР}}$. *Z* определялись по ф-ле: $Z = (m_0 / m - 1) / (100 / p - 1)$; ($m_0$ — объем газа (*мл*), выделившегося за 3 мин. для 100% спирта; *m* — то же для смеси, *p* — %-ное содержание спирта в исходной смеси). При 311° *Z* ацетона (по выделившемуся H_2) равен 5,3. Варьирование размеров частиц ZrO_2 от 0,04—2 *мм* не влияет на скорость и состав продуктов разложения II. На этом основании сделан вывод, что р-ция протекает в кинетич. области. Рассчитаны энергии связи углерода (Q_{CK}), водорода (Q_{HK}), и кислорода (Q_{OK}) с атомами катализатора и адсорбционные потенциалы (см. Баландин А. А., Ж. общ. химии, 1946, 16, 793); $Q_{\text{HK}} = 59{,}9$; $Q_{\text{CK}} = 4{,}8$; $Q_{\text{OK}} = 31{,}5$ *ккал/моль*; Q_{HK} и Q_{CK} близки к значениям энергий связей, полученным ранее для Ni и Cr_2O_3. Д. Д.

18833. Доказательство каталитической роли гидрокарбонила кобальта в процессе гидроформилирования. Уэндер, Стернберг, Орчин (Evidence for cobalt hydrocarbonyl as the hydroformylation catalyst. Wender I., Sternberg H. W., Orchin M.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 12, 3041—3042 (англ.)

Приведены эксперим. данные, подтверждающие, по мнению авторов, гипотезу об образовании $HCo(CO)_4$ в процессе гидроформилирования и выполнении им роли катализатора. При обработке р-ра $[Co(CO)_4]_2$ в C_5H_5N смесью CO и H_2 при 120° и 230 *атм* обнаружено образование соли $[C_5H_5NH]^+[Co(CO)_4]^-$. $HCo(CO)_4$ в отсутствие CO и H_2 реагирует при комнатной т-ре и давл. 1 *атм* с циклогексеном, гексеном-1, α-метилстиролом, $C_6H_5CH_2OH$, $(C_6H_5)_2CHOH$ и $(C_6H_5)_3COH$ с образованием тех же продуктов, которые образуются из этих в-в в условиях гидроформилирования. Гидроформилирование смеси 2,3-диметилбутена-1 и -2 полностью подавляется в присутствии триэтиламина; гидрирование $(C_6H_5)_2CHOH$, легко протекающее в условиях гидроформилирования, не происходит при использовании C_5H_5N в качестве р-рителя. М. С.

18834 Д. Скорости щелочного гидролиза некоторых β-диэтиламиноэтил эфиров, родственных про-

каину. Армстронг (The rates of alkaline hydrolysis of some β-diethylaminoethyl esters related to procaine. Armstrong Maurice Ray. Doct. diss., Univ. Missouri, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 1, 37 (англ.)

18835. Д. **Исследование влияния развития поверхности на каталитические свойства металлических порошков. Унгер** (Untersuchungen über den Einfluß der Oberflächenentwicklung auf die katalytischen Eigenschaften von Metallpulvern. Unger Siegfried. Diss., Math.-naturwiss. F., Rostook, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 15, 1086 (нем.)

18836 Д. **Теория диффузионных процессов, протекающих в слоях пористых носителей катализаторов, аналогичная теории переменных токов. Дейслер** (Analogue of alternating current theory applied to diffusion processes in beds of porous catalyst carriers. Deisler Paul Frederick, Jr. Doct. diss., Princeton Univ., 1952), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 3, 382—383 (англ.)

См. также: Реакционная способность и строение 18879, 18880, 19114, 19115, 19118, 19131, 19132, 19134, 19136, 19141, 19214, 19456. Кинетика и механизмы р-ций 18878, 19116—19118, 19122, 19124—19126, 19129, 19130, 19135, 19138, 19144, 19453, 19454. Гетерогенный катализ: полупроводники: 18593, 18626; адсорбция 18921; неорганич. катализ 18367: топохимия 19018—19020, 19925, 20022, 20025, 21308—21310: органич. катализ 19151, 19152, 19154, 19157—19160; 19162, 19167, 19168, 19188, 19194, 19197, 19217, 19218, 19226, 19336, 19344, 19345, 19362, 19366, 19370, 19374, 19401, 20190, 20201, 20226—20228, 20230, 20235, 20244, 20256—20258, 20260, 20263, 20265, 20269—20272, 20291, 20295, 20296, 20298—20300, 20319, 20321, 20322, 20346, 20357, 20361, 20364, 20369, 20413, 20430, 20446, 21182

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

18837. **Реакции $Hg(^3P_1)$ с толуолом. Сион, Даруэнт** (Reactions of $Hg(^3P_1)$ with toluene. Sehon A. H., Darwent B. de B.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 822—825 (англ.)

Изучены р-ции между возбужденными атомами Hg (Hg-лампа низкого давления с λ=2537 А) и толуолом (I) при 150—400° и давлении *P* 0,4—30,5 *мм* рт. ст. При комнатной т-ре (освещение 48 час.) р-ция не идет. Основными продуктами р-ции являются H_2, CH_4 и углеводороды C_2, принимаемые за этан. С увеличением *P* скорость образования H_2 растет, достигает максимума, затем падает и при $P > 15$ *мм* рт. ст. не зависит от *P*. Скорость образования CH_4 медленно растет при увеличении *P* от 10 до 30 *мм* рт. ст. Скорость образования C_2H_6 практически не зависит от *P*. Квантовый выход H_2 при 150° равен $5\cdot10^{-4}$, при 295° $5\cdot10^{-2}$, при 400° ~0,1. Предлагается механизм р-ции **I** с $Hg(^3P_1)$, включающий образование нескольких видов возбужденных частиц толуола: одни либо дезактивируются $C_6H_5CH_3^* + M \rightarrow C_6H_5CH_3 + M$, либо распадаются $C_6H_5CH_3^* \rightarrow C_6H_5CH_2 + H$, другие имеют столь малую продолжительность жизни, что немедленно распадаются с образованием $C_6H_5CH_3$ и H или C_6H_5 и CH_3. При помощи метода стационарных состояний выведены ур-ния для скорости образования **II** и **III**, отвечающие наблюденным экспериментально зависимостям от давления. Низкий квантовый выход связан с р-цией $H + C_6H_5CH_2 \rightarrow C_6H_5CH_3$. С. П.

18838. **Разложение перекиси водорода железистосинеродистым калием. Лал** (The decomposition of hydrogen peroxide by potassium ferrocyanide. Lal B. B.), Proc. Indian Acad. Sci., 1953, **A38**, № 6, 522—533 (англ.)

Предварительное облучение солнечным светом и светом лампы накаливания водн. р-ра $K_4Fe(CN)_6$ (0,0031—0,015 *M*) перед прибавлением в темноте 1/6 н. H_2O_2 при т-ре 40° приводит к увеличению константы скорости распада H_2O_2. Наибольший эффект наблюдается при некоторой оптимальной продолжительности (1—10 мин.) освещения, зависящей от вида источника света и конц-ии р-ра. Перемешивание р-ра во время облучения, а также наличие воздуха не влияют на эффект Наибольшей активностью обладает р-р $K_4Fe(CN)_6$ сразу после облучения; через ~5 мин. активность облученного $K_4Fe(CN)_6$ становится даже меньше, чем необлученного. Предполагается, что эффект связан с фотообразованием $K_3Fe(CN)_5H_2O$. Д. Ш.

18839. **Действие света на некоторые окрашенные органические вещества. Часть IV. Ингибирование обесцвечивания сульфатом меди. Десаи, Вайдия** (Action of light on some organic colouring matters. Part. IV. Inhibition of fading by copper sulphate. Desai C. M., Vaidya B. K.), J. Indian. Chem. Soc., 1954, **31**, № 9, 717—719 (англ.)

Водн. 0,002%-ные р-ры красителей, содержащие от 0 до $40\cdot10^{-6}$ *моль/л* $CuSO_4$, подвергались действию солнечного света. Обесцвечивание трифенилметановых и нитрокрасителей ингибируется $CuSO_4$, причем индукционный период значительно увеличивается. Обесцвечивание азокрасителей ингибируется низкими и ускоряется высокими конц-иями соли. В случае хризоидина образуется коричневый нерастворимый осадок. Предполагается, что ингибирующее действие $CuSO_4$ связано с дезактивацией молекулы красителя при столкновении с молекулами соли, но в случае азокрасителей имеется специфич. взаимодействие красителя с солью. Часть III, РЖХим, 1955, 45538. А. Р.

18840. **О тушении флуоресценции флуоресценна. Шмиллен** (Zur Löschung der Fluoresceinfluoreszenz. Schmillen Albert), Z. angew. Phys., 1954, **6**, № 6, 260—262 (нем.)

С помощью ультразвукового флуорометра, описанного автором ранее (РЖФиз, 1954, 9369), исследована длительность флуоресценции р-ров флуоресцеина в воде при тушении концентрационном и посторонними в-вами. Найдено, что по мере увеличения конц-ии флуоресцеина от $2\cdot10^{-6}$ до $2\cdot10^{-3}$ M длительность свечения увеличивается от $4\cdot10^{-9}$ до $7,5\cdot10^{-9}$ сек., а затем уменьшается до $1,5\cdot10^{-9}$ сек. при конц-ии $2\cdot10^{-2}$ M. Увеличение длительности свечения автор приписывает наличию реабсорбции и вторичной флуоресценции, быстрый же спад при конц-иях выше $2\cdot10^{-3}$ M объясняет концентрационным тушением через образование флуоресцирующих димеров. Приведены в виде графиков результаты измерений времени затухания и интенсивности свечения р-ра флуоресцеина в присутствии различных конц-ий посторонних тушителей (фенол, гидрохинон, акридин). Сопоставляя полученные данные, автор приходит к выводу, что в случае фенола и гидрохинона имеет место динамич. механизм тушения, а в случае акридина — статический. Вычислены значения радиуса действия *a* и коэфф. диффузии *D* для тушения свечения флуоресцеина в воде фенолом ($a = 0,88\cdot10^{-7}$ *см*, $D = 4,27\cdot10^{-6}$ *см²/сек*) и гидрохиноном ($a = 0,78\cdot10^{-7}$ *см*, $D = 7\cdot10^{-6}$ *см²/сек*). В. Е.

18841. **Выход антистоксовой флуоресценции растворов красителей. Яблонский** (Yield of anti-Stokes fluorescence of dye solutions. Jabłoński A.), Acta physiol. polon., 1954, **13**, № 4, 239—242 (англ.; резюме русс.)

В ряде случаев резкое падение квантонового выхода антистоксовой флуоресценции р-ров красителей можно объяснить образованием нефлоуоресцирующих димеров. Спектральное распределение интенсивности флуоресценции мономера, как наблюдалось в некоторых случаях, не изменяется в довольно широкой области конц-ий. Предполагается, что наблюдаемая на опыте полоса поглощения является результатом наложения полосы поглощения димера (*D*-полоса) на полосу поглощения мономера (*M*-полоса). Максимум *D*-полосы сдвинут относительно максимума *M*-полосы в коротковолновую сторону. Длинноволновое же крыло *D*-полосы продолжается дальше в сторону больших длин волн, чем длинноволновое крыло *M*-полосы. Если предположить, что энергетич. уровни мономера не смещаются при изменении конц-ии, то при этом не будет существенно меняться полоса поглощения мономера. Все изменения в спектре поглощения в таком случае следует приписать изменению соотношений интенсивности *D*- и *M*-полос. Падение выхода в антистоксовой области связано с уменьшением доли поглощения флуоресцирующим мономером. Менее резкое падение выхода при более высокой т-ре р-ра объясняется «диссоциацией» димеров. В. К.

18842. Выходы перекиси водорода при разложении воды γ-излучением кобальта. II. Влияние иона Cl^-. Сворский (Yields of hydrogen peroxide in the decomposition of water by cobalt γ-radiation. II. Effect of chloride ion. Sworski Thomas J.), Radiation Research, 1955, **2**, № 1, 26—32 (англ.)

Выяснялось влияние KCl на образование H_2O_2 при радиолизе воды по сравнению с таким же влиянием KBr (часть I см. РЖХим, 1955, 42649). Использовалось излучение Co^{60} от источника мощ. ~ 300 *кюри*. Доза определялась по ферросульфатному дозиметру при $G_{Fe^{3+}} = 15.6$. Конц-ия H_2O_2 определялась колориметрически с KJ и сульфатом Ce. Найдено, что начальный выход H_2O_2 падает от 1,12 молекулы на 100 *эв* в 10^{-} *M* KCl до 0,18 в 1 *M* KCl при кислотности 0,8 н. по H_2SO_4 и от 1,03 в 10^{-3} *M* KCl до 0,36 в 1 *M* KCl при pH 2 (H_2SO_4). Падение выхода H_2O_2 с ростом конц-ии KCl объясняется р-цией $Cl^- + H^+ + OH \rightarrow Cl + H_2O$, протекающей в местах высокой конц-ии радикалов. С. Б.

18843. Добавление: Химическое действие ионизирующих излучений в водных растворах. Часть XIII. Абсолютный выход ферросульфатного дозиметра. Фармер, Ригг, Вейсс (Addendum: Chemical action of ionizing radiations in aqueous solutions. Part XIII. Absolute yield of the ferrous sulphate dosimeter. Farmer F. T., Rigg T., Weiss J.), J. Chem. Soc., 1955, Febr. 582 (англ.)

Значение выхода р-ции окисления Fe(2+) в Fe(3 +) для рентгеновских лучей (200 *кв*) снижается с 16,2 молекулы на 100 *эв* до 15,6 ± 0,8 из-за поправки, введенной для дозиметра (РЖХим, 1956, 447). С. Б.

18844. Облучение растворов $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$: расчеты поглощенной энергии и ионизации для излучения Co^{60} и бетатрона. Кормак, Хаммел, Джонс, Спинкс (Irradiation of ferrous ammonium sulfate solutions: Energy absorption and ionization calculations for cobalt-60 and betatron radiation. Cormack D. V., Hummel R. W., Johns H. E., Spinks J. W. T.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 1, 162—164 (англ.)

Введены поправки в ранее сделанный авторами (РЖХим, 1955, 23328) расчет отношения поглощенной энергии в р-ре 0,8 н. H_2SO_4 (ε) к величине ионизации воздуха I в ионизационной камере для γ-лучей Co^{60} и излучения бетатрона с энергией 23 *Мэв* с учетом неравномерного распределения энергии электронов по объему и влияния стенок ячейки и камеры. Приняты следующие значения средних ионизационных потенциалов, необходимых для вычисления тормозной способности по ф-ле Блоха: воздух 96, 0,8 н. H_2SO_4 45, лацит (материал стенок ячейки и камеры) 60 *эв*. Кол-во энергии, необходимое на образование пары ионов в воздухе, 32,5 эв. Отношение ε/*I* для γ-лучей найдено равным $5{,}87 \cdot 10^{13}$ *эв*, для излучения бетатрона $6{,}30 \cdot 10^{13}$ *эв*, выход окисления ферросульфата для этих видов излучения соответственно равен 17,5 и 17,7 молекул на 100 *эв*. С. Б.

18845. Разложение в жидких сцинтилляционных системах. Рид (Decomposition in liquid scintillation systems. Reid C.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 11, 1947 (англ.)

Дано объяснение сделанному ранее (РЖХим, 1955, 28544) наблюдению, что увеличение выхода флуоресценции при облучении бензола, содержащего антрацен или терфенил, не сопровождается уменьшением разложения C_6H_6. Переход энергии с высоких уровней возбуждения от C_6H_6 к многоядерным углеводородам компенсируется обратным переходом. Для самого низшего уровня возбуждения C_6H_6 вследствие слабого перекрывания спектров поглощения и излучения энергия, перешедшая от C_6H_6 к многоядерным углеводородам, не передается обратно к C_6H_6 и вызывает флуоресценцию. Так как энергия самого низшего состояния возбуждения C_6H_6 недостаточна для его разложения, то добавки многоядерных углеводородов не уменьшают разложения C_6H_6. Х. Б.

18846. Чувствительность активированного боразола к излучению. Хувер, Дон (Response of activated borazole to radiation. Hoover J. I., Dohne C. F.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 9, 922—923 (англ.)

Предполагается, что боразол (I) в присутствии активатора может служить жидким сцинтиллятором по отношению к нейтронам. Чувствительность р-ра боразола к α-излучению Po была отмечена ранее (РЖФиз, 1954, 141). Исследованы р-ры 16 активаторов в I. Чувствительными к медленным нейтронам (от Po — Be-источника) оказались р-ры фенантрена (10—34 *г/л*), флуорантрена (30 *г/л*) и β-нафтиламина, карбазола и дифенилоксазола (3,3—3,6 *г/л*). Сравнение чувствительности I к нейтронам и γ-лучам (ThC″) показало, что его сцинтилляционная эффективность к нейтронам меньше, чем к электронам. Это ограничивает применимость I в качестве детектора нейтронов в присутствии γ-лучей. И. В.

18847. О люминесценции в высокополимерных веществах. I. II. Хинрикс (Über die Lumineszenz in hochpolymeren Substanzen. I. II. Hinrichs H.), Z. Naturforsch., 1954, **9A**, № 7/8, 617—630 (нем.)

Сообщение I. Исследованы спектры флуоресценции в области длин волн 4000—5500 A подвергнутых УФ-облучению пленок полистирола, содержащих различные кол-ва антрацена (I), I вводился или в р-р полимера, из которого готовились пленки (полимер А), или в мономер, который затем полимеризовался (полимер Б). Спектр флуоресценции полимера А исследован при конц-иях введенного I от 0,065 *г* на 100 *г* полимера до 3 *г* на 100 *г*. Спектр флуоресценции характеризуется максимумами при λ 4025, 4260, 4525 и 4800 A. Спектр Б при конц-ии I 10 *г* на 100 *г* показывает наличие трех резко выраженных и одного слабого максимума при 4025, 4160, 4405 и 4690 A. С увеличением времени облучения Б интенсивность максимумов падает, и после 60-минутной экспозиции максимумы 4160 и 4690 A исчезают и появляются максимумы при 4260 и 4525 A. Спектр Б, получаемый после длительного облучения, аналогичен спектру А, в то время как получаемый в начале облучения спектр сдвинут

XUM

в сторону бо́льших длин волн. Различный спектр полимеров А и Б авторы объясняют тем, что в полимере Б I входит в полимерные цепи в виде концевых групп, причем кольцо I сохраняется. При воздействии на А быстрых электронов (50 *кв*) спектр флуоресценции, возбужденный УФ-облучением, становится близким к спектру Б в начале облучения. Предполагается, что под действием быстрых электронов происходит хим. соединение I с полимерными цепями того же типа, как и в полимере Б.

Сообщение II. Исследованы изменения интенсивности спектров флуоресценции при возбуждении катодными лучами для различных флуоресцирующих в-в (диэтиловый эфир гидрохинондикарбоновой к-ты (I), дифенилэтилен, дифенилбутадиен, *м*-нитрометиланилин, 1,4-диоксиантрахинон и др.), введенных в полистирол. С увеличением времени облучения интенсивность флуоресценции падает и достигает затем граничного значения согласно ур-нию: $I = (I_0 - I')\exp(-\alpha N) + I'$ (N—число электронов на 1 $см^2$ препарата; I_0 — собственная начальная интенсивность, определяемая экстраполяцией значения I на $N = 0$; I' — граничная интенсивность для очень больших N; α — константа распада). Константа α возрастает с уменьшением конц-ии флуоресцирующего в-ва согласно ур-нию $\alpha = \alpha_0 + \alpha'/c_0$ (c_0 — начальная конц-ия, α_0 и α' — константы). Возрастание α с уменьшением конц-ии автор объясняет переходом энергии от полистирола к флуоресцирующим в-вам (член α'/c_0). Сравнение интенсивности флуоресценции кристаллич. I с его интенсивностью при введении в полистирол показало, что в последнем случае для уменьшения интенсивности флуоресценции в $1/e$ раз в зависимости от конц-ии требуется в 10—40 раз большее число электронов. Ю. Л.

18848. Тонкие срезы кристаллов фотографической эмульсии. Фризер, Йоханн, Клейн (Dünnschnitte durch Körnerphotographischer Emulsionen. Frieser H., Johann I., Klein E.), Naturwissenschaften, 1954, **41**, № 20, 475—476 (нем.)

Получены электронные микрофотографии срезов эмульсионных микрокристаллов. Срезы толщиной 20—30 *мμ* получены при помощи ультрамикротома на обычных эмульсионных слоях. Микрофотография среза непроявленных кристаллов позволяет определить их форму, ориентировку и распределение в слое. После длительного действия электронного пучка AgBr плавится и собирается в мелкие капли; при этом исходные границы кристалла сохраняются в виде тонкого темного контура. Высказано предположение, что этот контур представляет собой срез через оболочку желатината серебра, окружающую кристаллы AgBr (РЖХим, 1956, 451). Техника тонких срезов пригодна для изучения процессов, протекающих в кристалле при освещении и проявлении. А. Х.

18849. Некоторые свойства ультрамелкозернистых фотографических эмульсий, особенно их способность к эффекту Вейгерта. Местер (Einige Eigenschaften ultrafeinkörniger photographischer Emulsionen unter besonderer Berücksichtigung des Weigert-Effektes. Mester Hermann), Z. wiss. Photogr., 1954, 49, № 7—12, 137—219 (нем.)

С целью выяснения условий, способствующих появлению эффекта Вейгерта (ЭВ), исследованы: физ. и хим. проявление и фиксирование, форма и величина кристаллов эмульсий типа липпмановских (размер кристалла 300 А), типа Микрат (500—900 А), аристотипных по Валента (800 А) и диапозитивной. ЭВ наблюдается лишь в случае прямого почернения, особенно у аристотипных эмульсий. Измерены относительный дихроизм $(D_{\parallel} - D_{\perp})/D_0$ и степень поляризации для различных эмульсий. Для объяснения результатов предложена модель дихроичного слоя, согласно которой его можно представить как мозаику из полностью поляризующих и прозрачных участков, покрытую однородным нейтрально-серым слоем. Электронные микрофотографии, рентгено- и электронограммы незасвеченных и засвеченных естественным и поляризованным светом слоев не обнаруживают какие-либо различия в этих случаях. Форма выростов, образующихся под действием электронного пучка на кристаллах AgBr, не связана с состоянием поляризации действующего света; слой с одинаково ориентированными выростами не обладает поляризующей способностью. На электронограммах наблюдаются слабые линии Ag, ширина которых показывает, что размеры частиц Ag должны быть < 170 А. Текстуры не обнаружены. На основании этих результатов сделан вывод, что в противоположность существующему мнению ЭВ не обусловлен одинаково ориентированными удлиненными частицами Ag. Показано, что ЭВ наблюдается и в отсутствие желатины. Предложено объяснение ЭВ: колл. частицы Ag или комплексы F-центров, образовавшиеся при 1-й коротковолновой засветке неполяризованным светом, перегруппировываются под действием 2-й длинноволновой засветки поляризованным светом таким образом, что слой приобретает свойства дихроичного оптически одноосного кристалла. Это не исключает весьма слабой ориентационной поляризации поверхностными частицами Ag размерами < 170 А. А. Х.

18850. Применение спектрофотометрического метода к исследованию химической сенсибилизации фотографической эмульсии. Кириллов Е. А., Броун Ж. Л., Чибисов К. В., Изв. АН СССР, сер. физ., 1954, 18, № 6, 689—690

См. РЖХим, 1956, 454.

18851. Период индукции фотографического химического проявления. Сугаи (On the induction period of photographic chemical development. Sugai Shintero), J. Fac. Sci. Hokkaidô Univ., 1953, Ser. 2, **4**, № 4, 268—274 (англ.)

В развитие предыдущей работы (РЖХим, 1956, 3487) исследована температурная зависимость индукционного периода T_i проявления. Исходя из теории проявления Джеймса (James T. H., J. Chem. Phys., 1943, 11, 338), автор предполагает, что высота потенциального барьера U отрицательно заряженной поверхности микрокристалла AgBr определяется силой отталкиваний отрицательных ионов проявителя и адсорбционными силами скрытого изображения, а величина T_i связана с термич. энергией ионов проявляющего в-ва и с U ур-нием: $T_i = C\exp(U/RT)$ (1). Ур-ние (1) проверено на опыте. Величину T_i определяли визуально по появлению первых следов изображения. Чистую AgBr-эмульсию проявляли метоловым проявителем, содержащим 4,5—13,5 *г* KBr в 1 *л*. Зависимость $\lg T_i$ от $1/RT$ выражается прямыми, из наклона которых вычислена U. T_i возрастает с конц-ией KBr, но U не изменяется. (AgBr + AgJ)-эмульсию, содержащую 40 мол. % AgJ, проявляли метоловым или гидрохиноновым проявителем. Зависимость $\lg T_i$ от $1/RT$ выражается прямыми. T_i значительно больше в случае гидрохинонового проявителя, однако U больше для метолового. А. Х.

18852. Исследование восстановления монокристаллов бромида серебра. II. Скорость проявления. Вюйе (Recherches sur la réduction de macrocristaux de bromure d'argent. II. Vitesses de développement. Vuille R.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 7, 2271—2280 (франц.; резюме англ.)

Исследована скорость роста отдельных микрокристаллов Ag на поверхности монокристалла AgBr при фотографич. и электролитич. (точечный Ag-катод диам. 40 μ) проявлении (сообщение I, РЖХим, 1955, 51549). Как правило, частица Ag растет тем скорее, чем ближе восстанавливаемая поверхность AgBr к кристаллографич. плоскости (100). При электролитич. проявлении на поверхности AgBr растет только одна частица Ag в точке касания катода, а при обычном проявлении одновременно растет большое число частиц. В первом случае скорость роста слабо уменьшается со временем, во втором — значительно сильней, особенно для частиц, окруженных большим числом соседей. Кривые $S = f(m)$ (S — площадь проекции зерен, m — масса частиц Ag) для электролитич. проявления не зависят от силы тока в интервале 2—1000 μ*a*. Высказано предположение, что в начальной стадии проявления $S^{3/2}$ пропорциональна m, т. е. объем частицы Ag пропорционален времени, а ее форма не изменяется. На следующей стадии проявления кривая $S^{3/2} = f(m)$ становится выпуклой к оси m, а кривая $S = f(m)$ превращается в прямую; это показывает, что глубина залегания частицы больше не увеличивается. На еще более поздней стадии кривая $S = f(m)$ становится вогнутой к оси m, т. е. поверхность частицы растет медленнее, чем на первых двух стадиях, и частица начинает выталкиваться из поверхности AgBr. Проявление (обычное) можно прерывать и продолжать много раз. В результате вырастает нормальная частица Ag с резкими границами раздела между последовательными слоями. Отсюда сделан вывод, что ионы Ag^+ из р-ра не участвуют в росте частиц Ag. По той же причине при электролитич. проявлении на катоде не осаждается Ag. А. Х.

См. также: Фотохимия 19125, 19191, 19450, Радиац. химия 18883, 19451. Др. вопр. 20730

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

18853. Ассоциация ионов в растворах бромида и иодида свинца. Панкхерст, Партон (Ion association in solutions of lead bromide and iodide. Panckhurst M. H., Parton H. N.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 6, 806—811 (англ.)

Изучалось поглощение в УФ-области спектра р-ров бромида и иодида Pb в чистой воде и в смеси с метанолом при 22°; константы диссоциации ионов $PbBr^+$ и PbJ^+ соответственно равны 0,0709 и 0,0345. Максимумы поглощения наблюдаются для $PbBr^+$ при 235 *мμ*, для PbJ^+ и PbJ_2 при 264 *мμ*. При конц-ии метанола 80,1 и 98,04 мол. % появляется линия $PbBr_2$ с максимумом в области 275 *мμ*. В области частот от 210 до 300 *мμ* полоса поглощения ионами Br^- отсутствует, ионы J^- дают большое поглощение с максимумом при 226 *мμ*. Делается вывод, что наличие отчетливых полос поглощения ионами PbX^+ и PbX_2 указывает на то, что происходит сольватация всего соединения в целом. Л. Д.

18854. Реакции в жидком азотноватом ангидриде. Часть XV. Термический анализ и измерения электропроводности смесей нитрометан-жидкая четырехокись азота. Аддисон, Ходж, Льюис (The liquid dinitrogen tetroxide solvent system. Part XV. Thermal and conductivity measurements on nitromethane — liquid dinitrogen tetroxide mixtures. Addison C. C., Hodge N., Lewis J.), J. Chem. Soc., 1953, Sept., 2631—2635 (англ.)

Исследована система смешивающихся во всех отношениях N_2O_4 (I) и нитрометана (II), в которой I является очень слабым электролитом: $N_2O_4 \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-$ (Часть XIV, РЖХим, 1954, 44434). Если добавление II способствует ионизации I, не образуя с ним соединений, но лишь увеличивая диэлектрич. постоянную, можно считать р-ции в смеси I и II идентичными с р-циями в I (не считая различия в скоростях р-ций). Фазовая диаграмма показывает, что кривые жидкого состояния смесей I и II образуют простую эвтектич. систему с т-рой эвтектики — 56° при 53 вес. % I и не дают никаких указаний на образование соединений; кривые затвердевания показывают частичное смешивание в твердом состоянии. Уд. электропроводность ϰ (при — 10°), равная для II 10^{-7} *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$, увеличивается до $2,2 \cdot 10^{-6}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ при миним. добавлении I, достигая максимума при 20 вес. % I ($\varkappa = 9,1 \cdot 10^{-6}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$), после чего начинает медленно падать до величины соответствующей чистому I ($\varkappa = 10^{-12}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$); и в этой зависимости ϰ от конц-ии I нет указаний на образование соединений в жидком N_2O_4; первоначальный скачок ϰ рассматривается как результат усиления ионной диссоциации (по вышеуказанному ур-нию) в среде с высокой диэлектрич. постоянной. Измерение ϰ 43% ного р-ра I при разных т-рах подтверждает стабильность присутствующих в р-ре ионов. Ф. М.

18855. Потенциометрическое и спектрофотометрическое исследование 8-оксихинолина и его производных. XII. Диссоциация и УФ-спектры 2-метил-8-оксихинолина в водных растворах. Нясянен (Potentiometric and spectrophotometric studies on 8-quinolinol and its derivatives. XII. Ionisation and ultraviolet spectra of 2-methyl-8-quinolinol in aqueous solutions. Näsänen Reino), Suomen kem., 1955, **28**, № 4, 123—125 (англ.)

Потенциометрич. методом определены константы диссоциации 2-метил-8-оксихинолина (I) в водн. р-ре. Найдены значения, экстраполированные к нулевой ионной силе: $pK_1 = 5,602$ и $pK_2 = 10,161$. УФ-спектры поглощения I сходны со спектрами 8-оксихинолина (Näsänen R. и др., Acta chem. scand., 1951, **5**, 1199): заметное различие наблюдается лишь в кислой среде. Часть XI см. РЖХим, 1955, 48723. И. С.

18856. Исследование амфотерности пиколиновой кислоты потенциометрическим методом. Цанич (Испитиваньe амфотерности пиколинске киселине потенциометриском методом. Цанић Велимир Д.), Гласник Хемиског Друштва, 1953, кн. 18, № 4, 227—234 (серб.; резюме франц.)

Потенциометрич. методом изучена диссоциация пиколиновой к-ты (I). Определены константы диссоциации: $K_a = 4,4 \cdot 10^{-6}$ и $K_b = 6 \cdot 10^{-14}$ при 25°. Автор высказывает предположение, что I, обладая амфотерными свойствами, в присутствии неорганич. к-т присоединяет ион H^+ и образует в р-ре ион $[C_5H_4NCOOH]H^+$, проявляющий свойства сильной к-ты, почти полностью диссоциированной. На основании полученных эксперим. данных автор делает предварительный вывод, что I проявляет несколько более сильно выраженные свойства основания, чем хиналдиновая к-та, и заметно более слабые, чем изоникотиновая к-та. Отмечено, что введение карбоксильной группы в пиридиновое кольцо оказывает более сильное влияние на уменьш. основного характера пиридина, чем введение карбоксильной группы в анилин. В. С.

18857. Изучение амфотерности изоникотиновой кислоты потенциометрическим методом. Цанич (Проучавањe амфотерности изоникотинске киселине потенциометриском методом. Цанић Велимир Д.), Гласник Хем. друштва, 1953, кн. 18, № 4, 221—225 (серб.; резюме франц.)

Диссоциация изоникотиновой к-ты изучалась потенциометрич. методом, константы диссоциации при

XИM

25° равны K_a 1,2·10⁻⁵ и K_b 4,5·10⁻¹³. Дана колич. оценка влияния карбоксильной группы в γ-положении на пиридиновое кольцо. Получены доказательства амфотерного характера изоникотиновой к-ты, что подтверждается также тем, что хлоргидрат этой к-ты проявляет свойства слабого основания и слабой к-ты. В. С.

18858. **Исследования растворов дехолина и дегидрохолевой кислоты. Фей, Манок** (Cercetări asupra soluţiilor de decolină şi de acid dehidrocolic. Fey Ludovic, Mánok Francisc), Studii şi cercetări stiin., 1953, 4, № 3-4, 69—75 (рум.; резюме русс., франц.)

На основе результатов измерений pH с помощью стеклянного электрода в насыщ. р-ре дегидрохолевой к-ты (I) и электропроводности р-ров I различной конц-ии (0,000265—0,0106 *M*) при различной т-ре вычислено ионное произведение I: $K_0 = [H^+][R^-]$. При 25, 30, 35, 40, 45 и 50° $K_0 \cdot 10^9$ равно соответственно 1,58; 1,78; 1, 98; 2,16; 2,34 и 2,60. Вычислены также значения ионной электропроводности аниона к-ты I при 18, 25 и 50°, равные соответственно 57,2; 67,0 и 106,0 *ом*$^{-1}$ *см*^{2}. Рассчитанное с помощью закона действующих масс миним. значение pH, при котором еще устойчив 2%-ный р-р Na-соли I, равно 7,80 (при 25°); что соответствует оценке значения $7 \leqslant pH \leqslant 8$, при котором как было найдено ранее (Vles Jean-Caude, C. r. Acad. sci., 1939, 208, 950), осаждается Na-соль дезоксидегидрохолевой к-ты. И. З.

18859. **Криометрическое исследование растворов коричной кислоты в различных растворителях. Параллелизм с результатами, полученными Раман-спектроскопией. Арран, Пти** (Étude cryométrique de solutions d'acide cinnamique dans divers solvants. Parallélisme avec les résultats donnés par la spectrographie Raman. Harrand Monique, Petit Georges), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 2, 188—190 (франц.)

Для получения сведений о характере межмолекулярного взаимодействия проведено криометрич. исследование р-ров коричной к-ты (I) в бензоле, диоксане и уксусной к-те. Из характера полученных кривых авторы делают вывод, что в бензоле существует сильное взаимодействие между молекулами I, в диоксане функциональные группы I блокированы благодаря образованию связи между карбоксилом к-ты и кислородом р-рителя, в уксусной к-те возможно образование связи между карбоксилами обеих к-т. Это соответствует результатам, полученным при исследовании комбинационного рассеяния света р-рами I в бензоле, эфире и диоксане (РЖХим, 1955, 48279). А. Л.

18860. **О кажущихся и парциальных объемных величинах в водных растворах электролитов. Руцков А. П.** Ж. физ. химии, 1955, 29, № 4, 642—648

Критикуются методы выражения изменения объемов р-ров как функции конц-ии растворенных электролитов. Предложена новая функция $\Sigma V = V_s + \breve{V}_0 N$, где ΣV — общий объем водно-солевой системы из 1 моля электролита и N молей воды, $V_s = \text{const}$ — эффективный молярный объем электролита в р-ре и $\breve{V}_0$ — эффективный молярный объем воды, N — число молей воды. При этом предполагается, что ионы «жестки», а вода «рыхла», что подтверждается многими исследованиями. (РЖХим, 1954, 28582; 1955, 31298; 1956, 460). На примере р-ров $NH_4H_2PO_4$ при 25° показаны преимущества предлагаемых автором позитивных функций $V_0 - \breve{V}_0 = \Delta V_0 / N$ (молярная депрессия воды) перед функциями, построенными на основании парц. молярных объемов. Е. И.

18861. **Теплоты разбавления водных растворов электролитов. Гуггенхейм, Пру** (Heats of dilution of aqueuos electrolyte solutions. Guggenheim E. A., Prue J. E.), Trans. Faraday Soc., 1954, 50, № 7, 710—718 (англ.)

На примере разб. водн. р-ров NaCl показано, что измеренные теплоты разбавления находятся в термодинамич. соответствии с температурной зависимостью коэфф. активности этих р-ров, вычисленных из измерений э. д. с. Зависимость теплот разбавления от конц-ии с учетом теории Дебая — Гюккеля выражается ур-нием $\Delta H_m - \Delta H^{st} = - \nu RT^2 (d\beta / dT) \cdot m$, где ΔH_m — экспериментально определенная теплота разбавления, ΔH^{st} — изменение стандартной тепловой функции, Δm — разность конц-ий р-ров, β — коэфф. при *m* в ф-ле Дебая — Гюккеля (Д. — Г.), ν — число ионов в молекуле электролита. $d\beta / dT$, определенный по наклону прямолинейной зависимости $\Delta H_m - \Delta H^{st}$ от Δm, равен 0,0010; $\Delta\beta / \Delta T$, вычисленный по ф-ле Д. — Г. из измерений э. д. с. в интервале 15—35°, равен 0,0012. Такое же совпадение получается при 10 и 20°. Произведен также термодинамич. анализ измерений теплоемкости. Полученная на основе ф-лы Д. — Г. с использованием температурных коэфф. теплот разбавления зависимость кажущихся молярных теплоемкостей электролита от конц-ии позволяет определить значение теплоемкости электролита при бесконечном разбавлении. Погрешность составляет ~25%, вследствие неточности определения коэфф. расчетного ур-ния. В. М.

18862. **Физические свойства некоторых полярных растворов. Часть I. Объемы и теплоты смешения. Таккер, Роулинсон** (The physical properties of some polar solutions. Part I. Volumes and Heats of Mixing. Thacker R., Rowlinson J. S.), Trans. Faraday Soc., 1954, 50, № 10, 1036—1042 (англ.)

Определены объемы и теплоты смешения для шести бинарных р-ров, образованных из ацетона (I), изопропанола (II), изопропиламина (III), пропионитрила (IV) и для р-ра этанол (V) + ацетонитрил (VI). Дано описание способа очистки. Плотности чистых в-в и р-ров измерялись при 25° методом пикнометра (РЖХим, 1955, 45547) и совпали с литературными данными (Timmermans, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds (Elsevier, 1950)) с точностью до 0,0001 *г/см*³, за исключением II, где получено завышенное значение на 0,0005 *г/см*³. Наблюдаемые молярные объемы при 25° были для: I 74,02 *см*³, II, 76,90 *см*³, III 86,66 *см*³ IV 70,88 *см*³, V 58,68 *см*³, VI 52,85 *см*³. Теплоты смешения измерялись в калориметре, аналогичном описанному (Scatchard, Ticknor, Goates and McCartney, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3721). Т-ра измерялась с точностью 0,002° термистором, который имел температурный коэфф. 50 *ом/град* при 25° и был очень стабилен. Компоненты р-ра выдерживались в течение 20 час. в термостате и затем смешивались медленным поворотом бомбы на 120°, что сводило до минимума нагревание, сопровождающее перемешивание. Поправки на потери тепла не превышали 10% от измеряемой величины. Метод был опробован на известных смесях и показал точность ±10 *кал/моль*. Объемы и теплоты смешения при 25° даны в графиках. Даны уравнения кривых для ΔV *см*³/*моль* и ΔH *кал/моль* для систем: I + II, I + III, I + IV, II + III, II + IV, III + IV, V + VI. Для смеси I + II объемы смешения хорошо совпадают с литературными данными (Parks and Chaffe, J. Physic. Chem., 1927, 31, 439). Дается качественное обсуждение эксперим. данных. Т. Ф.

18863. **Расчет парциального молярного объема при бесконечном разбавлении из измерений коэффициента преломления. Сиркар, Палит** (Calculation

of partial molar volume at infinite dilution from refractive index measurements. Sircar Anil K., Palit Santi R.), Indian J. Phys., 1953, **27**, № 12, 610—614 (англ.)

Предложен метод расчета парц. уд. объемов $(\bar{v}_2)_0$ или парц. молярных объемов $(\bar{V}_2)_0$ при бесконечном разбавлении, основанный только на измерении коэфф. преломления р-ра. Расчетные ур-ния выведены из основного выражения для уд. рефракции r введением вместо плотности р-ра уд. объема v. Рассматривая r и v как экстенсивные свойства системы растворенное в-во — растворитель и применяя к ним основное ур-ние для парц. величин, авторы дают ур-ние $(\bar{V}_2)_0 = 1/r_1 \{v_1R_2 - 6M_2\gamma_0 n(v_1/n_1^2+2)^2\}$, где n_1, r_1 и v_1 — коэфф. преломления, уд. рефракция и уд. объем р-рителя, n — коэфф. преломления р-ра и $\gamma_0 = \partial n/\partial\omega_2$ (ω_2 — весовая доля растворенного в-ва). При выводе ур-ния авторы исходят из предположения, что молярная рефракция растворенного в-ва при бесконечном разбавлении $(R_2)_0$ является постоянной величиной, не зависящей от р-рителя и равной молярной рефракции чистого в-ва R_2, что особенно справедливо для органич. жидкостей. Это предположение подкрепляется теоретич. соображением о невозможности вызвать электронную поляризацию слабыми сольватационными силами типа Ван-дер-Ваальса; оно проверялось экспериментально. Молярные рефракции 5 органич. в-в в чистом состоянии и в двух р-рителях оказались одинаковыми с точностью до $\pm 1\%$. R_2 и r_1 могут быть рассчитаны из атомных рефракций или по основному выражению для r, зная n и d. Для вычисления γ_0 требуется измерить n для нескольких конц-ий разб. р-ра. Ур-ние позволяет рассчитать $(\bar{V}_2)_0$ для данного в-ва в любом р-рителе. В. М.

18864. **Коэффициент разделения смесей, образующих азеотропы. Часть I. Азеотропизм в регулярных или близких к регулярным растворах (коэффициент разделения и число ступеней, необходимых для частичного разделения этих растворов; соотношения между характеристическими константами для азеотропной смеси). Кун** [Trennparameter bei Azeotropismus zeigenden Gemischen. Teil. I. Azeotropismus bei regulären oder nahezu regulären Gemischen (Trennparameter und für die teilweise Trennung solcher Gemische benötigte Trennstufenzahl; Beziehungen zwischen den für das azeotrope Gemisch charakteristischen Konstanten). Kuhn Werner], Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 6, 1585—1605 (нем.)

Показано, что в регулярных р-рах азеотропные смеси образуются при условии $|\delta Q'| \geqslant 5,4\Delta T_s$, где $\delta Q'$ — избыток молярной свободной энергии эквимолекулярной смеси, представляющий собой изменение свободной энергии при смешении $1/2$ моля одного компонента и $1/2$ моля другого за счет действия ван-дер-ваальсовых сил и ΔT_s — разность т-р кипения компонентов. На основании рассмотрения условий равновесия выявлена связь между свойствами компонентов регулярного р-ра и азеотропной смеси, выражающаяся следующим ур-нием: $T_{SA} - T_{a3} = (T_{SB} - T_{SA})(X_{a3}-1)^2/(2X_{a3}-1)$, где T_{SA}, T_{SB} и T_{a3} — т-ры кипения низкокипящего, высококипящего компонентов и азеотропной смеси, а X_{a3} — молярная доля низкокипящего компонента в азеотропной смеси. Зависимость коэфф относительной летучести (α) от конц-ии выражается соотношением: $\alpha = \exp 2\alpha_0 \cdot (A-x)/(2A-1)$, где $A = \alpha_0 RT/8\delta Q' + 0{,}5$ и α_0 — коэфф. относительной летучести в предположении, что система ведет себя как идеальная, x — относит. молярная конц-ия. С помощью этого соотношения проинтегрировано ур-ние $n = \int_{x_1}^{x_2} dx/\alpha x(1-x)$ определяющее число ступеней разделения (n), необходимых для получения дистиллата состава x_2 из смеси состава x_1. Число ступеней, необходимых для разделения регулярного р-ра, выражается ур-нием: $n = (1/\ln\alpha_0)\{[(2A-1)/2A]\ln(x_2/x_1) - [(2A-1)/2(A-1)]\ln(1-x_2)/(1-x_1) + [(2A-1)/2A \times (A-1)]\ln(A-x_2)/A-x_1)\}$. Для системы бензол-четыреххлористый углерод обнаружено хорошее согласие результатов расчетов по выведенным ур-ниям с величинами, получающимися на основании эксперим. данных о равновесии. В. К.

18865. **Растворимость двуокиси углерода, кислорода, окиси углерода и азота в полярных растворителях. Гальбек, Андерсен** (The solubility of carbon dioxide, oxygen, carbon monoxide and nitrogen in polar solvents. Gjaldbaek J. Chr., Andersen Eric Krogh), Acta. chem. scand., 1954, **8**, № 8, 1398—1413 (англ.)

Изучена растворимость (Р) CO_2; CO, O_2 и N_2 в р-рителях с различной полярностью — от $\varepsilon = 2{,}37$ (толуол) до $\varepsilon = 34{,}9$ (нитробензол). Р для газов определялась ранее описанным методом (Gjaldbaek J. Chr., Acta chem. scand., 1952, 6, 623). Р для CO_2 в хлорбензоле определялась, кроме того, титрованием, а в бензилцианиде и нитробензоле — только титрованием. Данные по O_2 и N_2 взяты из литературы. Найдено, что Р для CO_2 и CO при 25° (выраженная через бунзеновский коэфф. абсорбции) равна, соответственно, в толуоле 2,21; 0,171; в хлороформе ,58; —; в 1,2-дибромэтане 2,00; 0,778; в хлорбензоле 2,17; —; в *н*-пропилацетате 4,82; 0,227; в анилине 1,20; 0,0464; в пиридине 3,36; 0,107; в бензилцианиде 2,05; 0,0694; в ацетоне 6,44; —; в пропионитриле 5,39; 0,199; в нитробензоле 2,20; 0,0813. Полученные данные сравнены с имеющимися в литературе. Найдено, что значения Р для CO_2, рассчитанные по ур-нию—$\lg x_2 = -\lg x_2^i + (\bar{V}_2/2{,}303\,RT)(\delta_1 - \delta_2)^2$ (РЖХим, 1954, 16074), получаются ниже, чем определенные экспериментально, причем разность между рассчитанным и вычисленным значением — $\lg x_2$ приблизительно пропорциональна дипольному моменту р-рителя. Такая же зависимость обнаружена для O_2, N_2 и CO. Проведено сравнение рассчитанных из давления пара теплот испарения р-рителей при 25° и т-ре кипения с имеющимися калориметрич. значениями. Обсуждаются различные критерии ассоциации жидкостей. Из изученных р-рителей только ацетон имеет заметную степень ассоциации. Н. Л.

18866 Д. **Частичный гидролиз и алкоголиз треххлористого алюминия. О механизмах реакций в системе $AlCl_3$— H_2O. Рольфс** (Die partielle Hydrolyse und Alkoholyse von Aluminiumtrichlorid. Ein Beitr. zur Klärg. d. Reaktionsmechanismus im System Aluminiumtrichlorid — Wasser. Rohlfs Hans Adolf. —Diss. Techn. H., Stuttgart, 1953, Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 15, 1083 (нем.)

См. также: Растворимость 18726, 18758, 18759, 18767. Диффузия 18585, 18587, 18588, 18589, 18718 18956. Структура р-ров 18540, 18661, 19002, 19431, 19429. Кислотно-основные равновесия 18539, 18796. Твердые р-ры 18752. Расплавы 18719

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

18867. **Электропроводность раствора безводного бромистого алюминия в бромистом этиле. Фэрбратер, Скотт** (The conductivity of anhydrous aluminium bromide in ethyl bromide solution. Fairbrother Fred, Scott Norman), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 452—455 (англ.)

Измерена электропроводность (Э) $AlBr_3$ (I) в C_2H_5Br при 25° с применением тщательно очищенных и высушенных реактивов в замкнутой стеклянной ячейке. Применяемые р-ры были бесцветны, что является критерием полного отсутствия следов влаги в системе. Сопротивление свежеприготовленного р-ра линейно уменьшается во времени (за 30 мин. сопротивление падает на 7—25%); путем экстраполяции на момент приготовления р-ра получены значения уд. Э (10^{-5} *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$), возрастающие от 0,084 до 13,0 с ростом конц-ии I от 0,34 до 15,9 вес.%. Увеличение уд. Э во времени связано, по мнению авторов, с каталитич. разложением комплекса $C_2H_5Br \cdot AlBr_3$ под действием следов влаги. На кривой зависимости молярной Э от конц-ии I наблюдается минимум при конц-ии I 0,04 *M*. После длительного электролиза (8 час.) при —78° обнаружен перенос Al к катоду и Br к аноду, но выделения Al на катоде и Br на аноде не наблюдалось. М. Е.

18868. Электрические свойства растворов щелочных металлов в жидком аммиаке: эффект Вина. Лепутр, Паттерсон (Propriétés électriques des solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide: l'effet Wien. Lepoutre Gérard, Patterson Andrew), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 16, 1644—1646 (франц.)

В продолжение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1955, 45558) сообщается о результатах предварительных опытов измерения эффекта Вина в р-рах щел. металлов в жидком NH_3 (0,016—0,018 *M*) при кратковременном (2 *мсек.*) наложении напряжения *E* между Pt-электродами (1,25—13,5 *кв*) при — 78°. Кривая зависимости $\Delta\Lambda / \Lambda_0$ от *E* имеет ту же форму, что и для водн. р-ров слабых электролитов, однако с ростом *E* $\Delta\Lambda / \Lambda_0$ меняется сильнее, напр. $\Delta\Lambda / \Lambda_0 = 4\%$ достигается при напряженности поля 15 *кв/см*. А. Г.

18869. Исследование электропроводности системы хлористый бериллий — хлористый натрий. Делимарский Ю. К., Шейко И. Н., Фещенко В. Г., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 8, 1499—1507

Измерена уд. электропроводность ϰ расплавов $BeCl_2$ и его смесей с NaCl. В интервале 445—488° ϰ $BeCl_2$ выражается ур-нием $\varkappa = 0{,}6 \cdot 10^{-3} + 0{,}1 \cdot 10^{-3}$ $(t - 445)$. Вычислена эквивалентная электропроводность Λ $BeCl_2$. С использованием приближенно линейного характера зависимости $[\lg \varkappa, (1/T)]$ рассчитана энергия активации электропроводности *E* по ур-нию $E = \alpha \cdot RT^2$ (α — относительный температурный коэфф. Λ); при 445° $E \sim 19{,}5$ *ккал*, а степень диссоциации $BeCl_2$ равна 0,0016%. Для смеси $BeCl_2$ — NaCl ϰ измерена в интервале т-р 250—500° в пределах конц-ий $BeCl_2$ 30—78,5 мол. %. По данным термич. анализа в этой системе образуется инконгруэнтно плавящееся соединение $BeCl_2 \cdot 2NaCl$; изотермы ϰ характеризуются двумя максимумами и двумя минимумами; последние отвечают соответственно хим. соединению и эвтектике, что согласуется с предложенной М. А. Клочко классификацией бинарных систем по ϰ. На кривой (α, состав) наблюдаются два ярко выраженных максимума, положение которых также отвечает хим. соединению и эвтектике. Для большинства составов зависимость $[\lg \varkappa, (1/T)]$ является приближенно линейной; наибольшие отклонения имеют место для составов, близких к эвтектическому, что, повидимому, обусловлено особой эвтектич. структурой этих расплавов (РЖХим, 1956, 12511). Б. М.

18870. Электрокапиллярное движение капель. Федосов А. И., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 5, 822—831

Рассмотрено электрокапиллярное движение плохо проводящих капель. Показано, что наличие конечной электропроводности у капли приводит к дополнительным, по сравнению с металлич. каплями (Фрумкин А. Н., Левич В. Г., Ж. физ. химии, 1945, **19**, 573; 1947, **21**, 689, 953, 1335), торможению и рассеянию энергии. Найдена скорость идеально поляризуемой капли $u = \varepsilon_0 aE / [2\mu + 3\mu' + \varepsilon_0^2 (1/\varkappa' + 2/\varkappa')]$ (ε_0 — плотность заряда на поверхности капли, *a* — радиус капли, *E* — напряженность поля, μ и μ' — вязкости р-ра и капли, ϰ и ϰ' — уд. электропроводности р-ра и капли) и скорость неидеально поляризуемой капли в случае, если ток через поверхность капли мал $u = \varepsilon_0 aE / \{(2\mu + 3\mu')[1 + (a/2w)(1/\varkappa + 2/\varkappa')] + \varepsilon_0^2 (1/\varkappa + 2/\varkappa')\}$, где *w* — постоянная. Для плохо проводящих капель ($\varkappa' \sim 10^{-13}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$) максим. скорость капли оказывается порядка 10^{-4} *см/сек*. Рассмотрены границы применимости теории. А. Ф.

18871. Деформация металлов при измерении потенциалов. Федотьев Н. П., Гнусин Н. П., Лузан А. Ф., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1955, № 33, 26—29

Изучена зависимость деформации (Д) Al, Cu и Ni-электродов от потенциала φ в 1%-ном р-ре Na_2SO_4. Электроды в виде тонких спиралей, изолированных с внутренней стороны лаком, закреплялись с одного конца в ячейке, а другой конец свободно перемещался. Электроды поляризовались катодно и анодно (Cu только катодно) и при различных φ измерялась деформация электрода. Показано, что для Al кривая зависимости Д от φ по форме совпадает с обычной электрокапиллярной кривой, причем максимум Д лежит в пределах φ от — 1,0 до — 0,4 *в* (насыщ. к. э.), т. е. соответствует φ нулевого заряда Al. Для Cu и Ni наблюдается более сложная зависимость Д от φ (несколько экстремумов), что, по мнению авторов, связано с протеканием побочных явлений при поляризации этих металлов (с интенсивным разрядом ионов H^+, а в случае Ni также с растворением H в металле). Для Cu- и Ni-электродов наблюдаются максимумы Д соответственно в пределах от — 0,2 до — 0,3 *в* и от — 0,6 до — 0,7 *в*, совпадающие с φ нулевого заряда соответствующих металлов. З. С.

18872. Теория электрохимического подобия. Гнусин Н. П., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1955, № 33, 13—20

При моделировании электрохим. систем, в отличие от тепловых, гидродинамич. электротехнич. и др., возникает специфич. затруднение, связанное с поляризацией электродов, зависящей от плотности тока *D*. Электрохимически подобными системами являются такие, в которых при геометрически подобных конфигурациях векторы *D* имеют одинаковое направление в соответственных точках. Введены коэфф. подобия плотности тока K_D, сопротивления K_ρ и геометрический $K_г$ и выведены ур-ния подобия, связывающие величины поляризации η в соответственных точках электродов ванны-оригинала и модели: $\eta'_к = K_l K_\rho K_г \eta''_к + A$ для катода и $\eta'_A = K_D K_\rho K_г \eta''_A + B$ для анода, где индексы ′ относятся к оригиналу, а ″ к модели. Условием моделирования является независимость констант *A* и *B* и коэфф. при η'' от плотности тока. Рассмотрен пример моделирования на одном и том же электролите; силы токов оригинала *I'* и модели *I''* связаны ур-нием $I' = K_D K_г^2 I''$. Предложен графич. метод установления принципиальной возможности моделирования на разных электролитах в зависимости от поляризуемости электродов в них, нахождения K_D, K_ρ и $K_г$ и выбора диапазона *D*, допускающих моделирование. Установлена связь между напряжениями на подобных ваннах, если известна зависимость η от *D*. В. М.

18873. О влиянии угла наклона линий тока к катоду на структуру металлического осадка. Гнусин

6*

Н. П., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1955, № 33, 21—25

Выведено ур-ние для угла наклона (α) линий тока к поверхности катода в зависимости от плотности тока $D_к$, уд. сопротивления р-ра ρ, поляризуемости катода $d\eta / dD_к$ и распределения плотности тока вдоль катода $dD_к / dl$: $\operatorname{tg}\alpha = D_к\rho (d\eta / dD_к)^{-1} (dD_к / dl)^{-1}$. Отмечается, что аналогичное ур-ние было выведено ранее иным путем (РЖХим, 1955, 1865). В электролитич. осадках Cu и Ni, полученных в ваннах, где спец. расположение электродов обеспечивало очень острые углы линий тока к катоду (15 и 24°), не обнаружено связи между направлением роста кристаллов осадка и направлением электрич. поля в р-ре. Это объяснено тем, что линии тока характеризуют макрополе в массе р-ра; направление же роста кристаллов определяется микрополем в непосредственной близости от растущих участков кристалла. В. М.

18874. Электроосаждение плутония. Мур, Смит (Electrodeposition of plutonium. Moore Fletcher L., Smith Gilbert W.), Nucleonics, 1955, 13, № 4, 66—69 (англ.)

Исследован метод электроосаждения равномерных и сцепляющихся осадков Pu толщиной 0,1 *мг/см²* для изготовления стандартных образцов для определения α-активности, а также для изучения процесса деления; Pu осаждается из р-ра Pu (4 +) с добавкой оксалата аммония (I) 40 *г/л*. В электролит, содержащий I, вводят р-р Pu в HNO_3, добавляют несколько капель фенолового красного (0,04%), конц. р-р NH_4OH до щел. р-ции и, наконец, добавляют конц. р-р HNO_3 до кислой р-ции и еще 3 капли этого р-ра. После перемешивания начинают электролиз при $i = 0{,}15$ *а/см²*. Преимущество электролита на основе I заключается в том, что многие элементы находятся в нем в виде нерастворимых гидроокисей, а Fe и Al не осаждаются на катоде из их растворимых оксалатных комплексов. Выход по току при электролизе в течение 2—3 час. 85—95%. Добавка 1,5 *экв* HF не влияет на осаждение Pu, а добавка 37 *экв* HF уменьшает выход до 30—50%, причем осадки становятся темными и не сцепляющимися. Содержание Fe в кол-ве до 10% от содержания Pu не влияет на осаждение Pu. U соосаждается в этих условиях с Pu. При замене I на цитрат Na осаждение Pu прекращается. Снижение т-ры благоприятствует осаждению (оптимальная т-ра 45°). Равномерность осадков проверялась радиографич. и по плотности. З. С.

18875. Влияние поверхностноактивного вещества на электрополировку меди. Лоркинг (The influence of a surface active agent on the electropolishing of copper. Lorking K. F.), J. Electrochem. Soc., 1955, 102, № 8, 479—484 (англ.)

В продолжение работы автора (Trans. Aust. Inst. Met., 1952, 5, 109) исследован механизм улучшения качества электрополировки Cu в H_3PO_4 (581,9 *г/л*) в присутствии добавки бромида цетилтриметиламмония (I). Изучено влияние добавки I на качество полировки Cu, на поляризационные кривые, величину краевого угла между пузырьками O_2 и поверхностью анода, поверхностное натяжение р-ра H_3PO_4, образование и удаление пузырьков O_2 с поверхности анода. Показано, что качество электрополировки Cu улучшается при конц-ии I в интервале 0,002—0,005 *г/л*. При меньших и больших конц-иях I не получается гладкая поверхность Cu. В присутствии I перенапряжение выделения O_2 уменьшается. В присутствии I наблюдается увеличение краевого угла между пузырьком воздуха и поверхностью анода в процессе электрополировки, обусловленное адсорбцией I, причем десорбция I начинается лишь при высоких потенциалах, отвечающих выделению O_2. Поверхностное натяжение р-ра H_3PO_4, которое измерялось при помощи тензиометра с Pt-кольцом, уменьшается с увеличением конц-ии I; при данной конц-ии I поверхностное натяжение медленно снижается во времени. Адсорбция I на поверхности раздела воздух/р-р наблюдалась также при измерении краевого угла. При полировке Cu в присутствии I (0,001—0,005 *г/л*) пузырьки O_2 очень малы и легко удаляются с поверхности анода. При повышении конц-ии I свыше 0,01 *г/л* пузырьки O_2 удаляются медленнее, чем без I. Отмечается, что качество электрополировки Cu в H_3PO_4 улучшается также при добавлении амилксантогената калия. Повышение блеска поверхности Cu в присутствии I объясняется адсорбцией I на поверхности анода и образованием пленки, контролирующей диффузию ионов от поверхности анода (путем механич. блокировки и путем уменьшения кол-ва молекул воды в прианодном слое). По мнению автора, адсорбция I на поверхности пузырьков O_2, облегчающая их удаление, также повышает качество электрополировки, так как при растворении не образуются выступы в местах прилипания пузырьков к поверхности анода. З. С.

18876. Анодное поведение сплавов Fe-Cr в серной кислоте. Мориока, Сакияма (The anodic behaviour of iron-chromium alloys in sulfuric acid solution. Morioka Susumu, Sakiyama Kazutaka), Technol. Repts Tohoku Univ., 1953, 17, № 2, 176—189 (англ.)

Увеличение содержания Cr в сплавах Fe-Cr от 0 до 30% способствует пассивации (П), особенно в интервале конц-ий 6—15% Cr. Значение потенциала, при котором происходит П, уменьшается с увеличением промежутка времени до наступления П. После П сплав растворяется при $E = 1{,}2$ *в* (н. в. э.) с образованием Cr(6+). У сплавов, содержащих >23% Cr, наблюдается вторичная П, когда содержание Cr(6+) в р-ре достигает определенной величины. Сплавы с упорядоченной структурой (Fe_3Cr) пассивируются легче. В отсутствие воздуха потенциалы всех сплавов в H_2SO_4 соответствуют их активному состоянию, однако после П сплавы, содержащие >18% Cr, не возвращаются в первоначальное активное состояние даже после выключения тока.

Chem. Abstrs, 1953, 47, № 21, 11039. W. A. Pennington.

18877. Галоидные пленки на конвекционном ртутном электроде. Кольтгофф, Джордан (Halide films at the convection mercury electrode. Kolthoff I. M., Jordan Joseph), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 12, 3215—3217 (англ.)

Конвекционный электрод (РЖХим, 1955, 28592) использован для исследования процесса образования нерастворимой пленки галогенидов ртути на поверхности Hg в ацетатном буферном р-ре (pH 5) при общей конц-ии ацетата 0,1 *M*. При снятии кривых (i, E) от +0,3 *в* (насыщ. к. э.) в отрицательную сторону на кривых появляются катодные пики треугольной формы, соответствующие растворению пленки; при снятии кривых в обратном направлении они отсутствуют. J^- дает хорошо выраженный конвекционный ток $i_{конв}$ в интервале E от 0 до +0,23 *в*, Br^- — плохо выраженный $i_{конв}$ при +0,2 *в*, а Cl^- не дает $i_{конв}$. Значение E, при котором ток равен нулю, с точностью 0,02 *в* совпадает с обратимым E соответствующего ртутногалоидного электрода, что указывает на образование пленок Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2 и Hg_2J_2. Ориентировочный расчет по кривым (i, E) показал, что кол-во электричества, которое расходуется на образование пленки, примерно равно кол-ву электричества, расходуемого при ее растворении. Форма пика определяется возрастанием скорости растворения при сдвиге E в отрицательную

сторону и спадом i при полном растворении пленки. $i_{конв}$ J^- пропорционален конц-ии J^- в пределах $5\cdot10^{-6}$—10^{-4} *M*. При более высокой конц-ии J^- наблюдается предельный ток, меньший чем $i_{конв}$ и уменьшающийся во времени. Вычислены толщины пленок галогенидов (50—440 A) и число молекулярных слоев в них (7—55). В 10^{-4} *M* KJ пленка толще, чем в более конц. р-рах. С. Ж.

18878. О некоторых направлениях развития электрохимической кинетики. Фрумкин А. Н. В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности, М., Изд-во АН СССР, 1955, 402—419

Обзор новых работ, посвященных исследованию механизма р-ций электрохим. восстановления. Подчеркнуто большое значение как разработки новых эксперим. методов, так и установления теоретич. предпосылок, способствующих истолкованию опытных данных: 1) выявление колич. закономерностей диффузионной кинетики для электродов различных типов; 2) распространение представлений о замедленности стадии отщепления или присоединения электрона; 3) учет влияния строения двойного электрич. слоя на энергетику и кинетику р-ции. Рассмотрены примеры р-ций, в которых присоединение электронов чередуется с присоединением протонов (восстановление O_2, галоидзамещ. углеводородов и хинона), а также р-ций, лимитирующей стадией которых является хим. р-ция в объеме р-ра или на поверхности электрода. Отмечается, что предположение об одноэлектронном переходе при элементарном электрохим. акте является более вероятным, чем допущение о возможности одновременного перехода двух электронов. При одноэлектронном механизме должны возникать ненасыщ. частицы, имеющие характер радикалов, которые могут подвергаться не только дальнейшему восстановлению, но и различным хим. превращениям: димеризации, диспропорционированию, окислительно-восстановительным р-циям в объеме р-ра; эти частицы могут инициировать цепи, напр., при р-циях полимеризации. Наличие тесной связи электрохим. кинетики с кинетикой ионных р-ций в р-рах проиллюстрировано на примерах р-ций восстановления иона $S_2O_8^{2-}$ и некоторых других анионов (влияние материала электрода, добавок поливалентных катионов и конц-ии индиферентного электролита), с одной стороны, и р-ций взаимодействия одноименно заряженных ионов в объеме р-ра, с другой стороны, а также на примере каталитич. действия ионов OH^- на некоторые электродные процессы (восстановление ионов NO_3^- и NO_2^- в присутствии La^{3+}). Библ. 83 назв. С. Ж.

18879. Об электрохимических процессах в системах, содержащих гидроксиламин и ионы водорода. Жданов С. И., Фрумкин А. Н., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 8, 1459—1469

Добавление NH_3O снижает волну восстановления H^+-ионов на фоне 0,1 *M* $LaCl_3$, несколько сдвигая ее начало в положительную сторону. При увеличении конц-ии NH_3O появляется вторая волна, расположенная при более отрицательных потенциалах, причем суммарная высота обеих волн при увеличении конц-ии NH_3O сначала падает, а затем начинает возрастать. В этих условиях на второй волне имеется скачкообразное нарастание силы тока и петля гистерезиса. Результаты потенциометрич. титрования р-ра 0,1 *M* $LaCl_3 + NH_4OCl$ р-ром 1 н. KOH показывают, что при $pH < 5{,}85$ гидроксиламин находится в р-ре преимущественно в виде ионов NH_4O^+, а при $pH > 5{,}85$ — в виде NH_3O. Первая волна соответствует выделению H_2, а вторая — восстановлению NH_3O в NH_4^+. Влияние добавок NH_3O к HCl на $i_{пр}$ по водороду зависит от степени участия ионов NH_4O^+ в переносе протонов к поверхности электрода, которая определяется величиной pH у поверхности электрода pH_s. При $[NH_4O^+]/(H_3O^+] < 1$ величина $i_{пр}$ по водороду определяется переносом ионов H_3O^+; при более высоких значениях этого отношения величина pH_s превышает 5,85, что делает возможным участие ионов NH_4O^+ в переносе протонов и повышает $i_{пр}$ по водороду. При этих же значениях pH_s происходит также восстановление NH_3O в NH_4^+ (вторая волна). При таком выборе состава р-ра, когда подача протонов к поверхности электрода не может компенсировать их трату при восстановлении NH_3O даже при участии в диффузионном процессе ионов NH_4O^+, pH_s достигает значений, близких к 8. Возрастание силы тока в этих условиях происходит скачкообразно, что связано с автокаталитич. действием ионов OH^- на р-цию восстановления NH_3O. Обнаружено, что повышение pH_s облегчает восстановление иона лантана, что, вероятно, связано с большей реакционной способностью ионов $La(OH)^{2+}$ по сравнению с сильно гидратированными ионами La^{3+}. Ионы La^{3+} вызывают значительное снижение перенапряжения выделения H_2 из H_2O. Большая величина этого эффекта указывает, что разряжаются молекулы H_2O, находящиеся в непосредственной близости к иону La^{3+}, напр. входящие в его гидратную оболочку. См. также РЖХим, 1954, 30370; 1955, 18413, 18414. С. Ж.

18880. Сравнение спектров поглощения нитрат-ионов с их способностью к катодному восстановлению. Грабовский, Турновская (Porównanie widm absorpcyjnych aniony NO_3^- i jego zdolności do redukcju katodowej. Grabowski Zbigniew Ryszard, Turnowska Wiesława), Roczn. chem., 1955, 29, № 2—3, 746—753 (польск.; резюме нем.)

При увеличении конц-ии $LaCl_3$ от 0 до 1,4 *M* максимум спектра поглощения р-ра 0,28 *M* KNO_3 смещается на 150 A в сторону более коротких волн. Сравнение с литературными данными показывает, что это смещение увеличивается с ростом заряда катионов. С ростом конц-ии La^{3+} $E_{1/2}$ восстановления NO_3^- становится более положительным. При конц-ии $LaCl_3$ $\sim 2{,}5\cdot10^{-3}$ *M* наблюдается уже сильный сдвиг $E_{1/2}$; в то же время при добавлении $\sim 0{,}02$ *моль/л* $LaCl_3$ сдвиг максимума поглощения р-ра KNO_3 еще лежит в пределах ошибки опыта. $i_{пр}$ NO_3^- достигает наибольшего значения при конц-ии $LaCl_3$ $\sim 2\cdot10^{-3}$ *M*. Волна восстановления NO_3^- налагается на волну выделения La. Это явление объясняется торможением р-ции по мере расходования La^{3+} у поверхности электрода. По мнению авторов, предположение о том, что способность ионов NO_3^- к катодному восстановлению объясняется исключительно изменением структуры NO_3^- (Holleck L., Z. Elektrochem, 1943, 49, 496; Z. phys. Chem., 1944, 194, 140), которое отражается сдвигом максимума спектра поглощения, недостаточно для объяснения влияния конц-ии La^{3+} на $E_{1/2}$ NO_3^-. Способность ионов NO_3^- к восстановлению определяется не столько состоянием NO_3^- в объеме р-ра, сколько свойствами р-ра у поверхности электрода. С. Ж.

18881. Влияние регенерации деполяризатора, обусловленной дисмутацией, на полярографические токи. II. Экспериментальное изучение дисмутации

XUM

иона пятивалентного урана. Корыта, Коутецкий (Vliv regenerace depolaris toru dismutaci na polarografické proudy II. Experimentální studium dismutace iontu pětimocného uranu. Koryta Jiří, Koutecký Jaroslav), Chem. listy, 1954, 48, № 11, 1605—1609 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, 20, № 2, 423—429 (нем.; резюме русс.)

С целью эксперим. проверки развитой авторами теории (сообщение I, РЖХим, 1955, 36954) определена зависимость предельного тока восстановления иона UO_2^{2+} в кислой среде в присутствии 0,5 *M* ClO_4^-, 0,5 *M* и 2 *M* Cl^- от конц-ии ионов UO_2^{2+} и H^+ и от периода капания t_1. В р-ре 0,5 *M* ClO_4^- при $[H^+]$ от 10^{-3} до 10^{-3} *M* предельный ток ограничен скоростью диффузии $(\bar{i}_d)$; его величина мало зависит от конц-ии желатины (Ж). В р-ре 0,5 *M* Cl^- волны возрастают при увеличении $[H^+]$; при добавлении Ж волны снижаются. При $[Cl^-] = 2M$ волна UO_2^{2+} при увеличении $[H^+]$ также возрастает, но точное определение предельного тока $\bar{i}_1$ затрудняется из-за отсутствия четкого плато на полярографич. кривой. Плато выравнивается при добавлении к р-ру Ж, но при этом даже при невысокой конц-ии Ж (0,005%) уменьшается высота волны. Высота волны возрастает с увеличением t_1. Полученные данные хорошо укладываются на теоретич. кривые зависимости $\bar{i}_1/\bar{i}_d$ от $\xi = 2k_0\,[H^+] \times \times [UO_2^{2+}]\,t_1$, где k_0 — константа скорости дисмутации. Величины k_0 в пересчете на $[H^+] = 1$ равны: в 0,5 *M* ClO_4^- 143, в 0,5 *M* Cl^- 250 и в 2 *M* Cl^- 700 *моль$^{-2}$л^{2}сек$^{-1}$*. Эти величины хорошо согласуются с данными (Kern D. M. H., Orlemann E. F., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 2102), полученными при исследовании скорости дисмутации в гомог. среде, и сильно отличаются от величин, вычисленных теми же авторами с помощью приближенного метода из полярографич. данных (РЖХим, 1954, 32165). Наилучшее совпадение эксперим. данных с теорией наблюдается в 0,5 *M* ClO_4^-; в случае 2 *M* Cl^- наблюдаются расхождения, связанные либо с различными механизмами процесса, либо с ошибками опыта. С. Ж.

18882. **Влияние карбоната на анодное перенапряжение в концентрированном растворе щелочи. Муртазаев А. М., Маторина Л. Н.**, Докл. АН УзССР, 1955, № 9, 17—19 (резюме узб.)

В продолжение работы авторов (РЖХим, 1956, 12531) исследовано перенапряжение η кислорода на Ni-электроде в 7 н. KOH, содержащем различные кол-ва K_2CO_3 (5—15%). Для получения воспроизводимых данных Ni-электрод подвергался предварительной анодной поляризации в течение 50—55 час. Добавление K_2CO_3 вызывает увеличение η, причем η растет с ростом конц-ии K_2CO_3. При содержании K_2CO_3 15% η растет примерно на 30—35 *мв* в области высоких *i*. Уд. электропроводность 7 н. KOH уменьшается с ростом конц-ии K_2CO_3. Г. Т.

18883. **Создание водородного потенциала на платиновом электроде при действии γ-излучения. Залкинд Ц. И., Веселовский В. И.**, Сб. работ по радиационной химии, М., Изд-во АН СССР, 1955, 66—0

Потенциал φ Pt-электрода в 0,8 н. H_2SO_4 в атмосфере N_2 под действием γ-излучения Co^{60} (активность ~80 *кюри*, мощность дозы излучения ~$2{,}5 \cdot 10^{15}$ *эв/мл сек*) сдвигается в отрицательную сторону и через 15—20 мин. принимает значение φ водородного электрода (ВЭ), которое сохраняется в течение 2 час. и только при более длительном облучении несколько сдвигается в положительную сторону (~10 *мв*). Кривые (φ, *t*) (*t* — время облучения) по форме близки к катодным кривым заряжения Pt-электрода. Установление φ ВЭ на Pt при действии излучения вызывается, повидимому, преимущественной адсорбцией атомов H, возникающих в р-ре при радиолизе воды. Сила анодного тока *I*, который необходимо пропускать для поддержания определенного φ электрода под облучением, вначале (~3 мин.) быстро растет и достигает предельного значения, которое мало зависит от φ в пределах 0,02—0,7 *в*. Это показывает, что лимитирующей стадией процесса является диффузия атомов H к электроду, скорость которой, выраженная в электрич. единицах, при поверхности электрода ~10 *см²* составляет 10—11 *μа*. Микроэлектрод (поверхность 0,37 *см²*) под действием облучения также принимает φ ВЭ. Это показывает, что создание ВЭ на Pt не определяется сенсибилизирующим действием ее поверхности на течение радиационно-химического процесса. В случае вращающегося Pt-микроэлектрода значения *I* в 6—9 раз больше, чем в случае покоящегося микроэлектрода. При 0,2—0,3 *в* на кривых (*I*, φ) для этих электродов наблюдается увеличение предельного тока диффузии, природа которого не установлена. Путем сопоставления предельных величин *I* с предельными токами окисления H_2, измеренными в том же приборе, приближенно оценен выход атомов H (~4—5 на 100 *эв* поглощенной энергии). Предельный ток в случае вращающегося Pt электрода при действии γ-излучения на р-р 0,8 н. H_2SO_4 + 0,003 н. $H_2C_2O_4$ примерно в 5 раз больше, чем в отсутствие $H_2C_2O_4$. Это объясняется тем, что $H_2C_2O_4$ взаимодействует с радикалами OH (возникающими при радиолизе воды и способными взаимодействовать с атомами H), что приводит к увеличению стационарной конц-ии атомов H в растворе. С. Ж.

18884. **Сравнение химических и электролитических методов восстановления. Фуад, Херрингшоу** (A comparison of chemical and electrolytic methods of reduction. Fouad M. G., Herringshaw J. F.), J. Chem. Soc., 1954, Apr., 1207—1212 (англ.)

Использован метод расчета скорости р-ций химич. восстановления в водн. р-рах на гладких металлич. поверхностях по данным катодных поляризационных кривых (ПК) соответствующих металлов в этих же р-рах. Допускается, что восстановление деполяризатора (Д) не изменяет природы анодного процесса растворения маталла, причем потенциал электрода φ однозначно определяет скорость восстановления Д. Поэтому непосредственно (аналитически) измеряя скорость восстановления Д (*I'*), выражаемую в *а/см²*, при различных φ и экстраполируя кривую (φ, lg *I'*) к значению φ при отсутствии внешней поляризации, можно получить значение I_0', соответствующее истинной скорости хим. растворения. Сопоставлены экспериментально найденные таким путем и непосредственно измеренные значения I_0' для случаев восстановления 0,1 н. р-ров малеиновой к-ты на Zn-амальгаме (I), Zn и Cd; р-ров $KBrO_3$ на I; р-ров $Ti(SO_4)_2$ и $NaHSO_3$ на Zn и Cd в присутствии 1 н. H_2SO_4, или 1 н KCl, или смеси 1 н. CH_3COOH+1 н. CH_3COONa в атмосфере водорода при 25°. В случае I для расчета I_0' использовались ПК, полученные для чистой Hg. ПК снимались в интервале значений плотности поляризующего тока от 10^{-1} до $5 \cdot 10^{-2}$ *а/см²*. В большинстве случаев получено хорошее совпадение теории с опытом. Для точного расчета I_0' на твердых металлах в соответствии с теорией необходимо знание отношения площади катодных участков ко всей поверхности металла, которое принималось авторами за единицу. И. З.

18885. Электролитическое восстановление нитробензола до гидразобензола. Сэкинэ, Сугино 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1953, 21, № 8, 383—386 (япон.)

Проведено электролитич. восстановление нитробензола в р-ре NaOH с применением Zn-катода при плотностях тока 2—3 *а/дм²*. Гидразобензол получен с выходом 81—86%, выход по току 73—84%.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 13485. M. Tsuboi.

18886. К изучению электролиза чистого криолита и криолитных растворов окиси алюминия. Мерго (Contribution a l' tude de l'électrolyse de la cryolithe pure ed des solutions cryolithiques d'alumine. Mergault Pierre), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 7, 765—767 (франц.)

С целью выяснения причин так называемого анодного эффекта (АЭ) (Bonnier E., Andrieux J. L., C. r. Acad. sci., 1950, 231, 1230) при электролизе чистого расплавленного криолита (I) снимались кривые (*i*, *V*) при 1020° в электролитич. ячейке с коаксиальными цилиндрич. графитовыми электродами (площадь катода ~1/3 площади анода), заполняемой чистым I или р-ром 0,25 *г-экв* Al_2O_3 (II) в 160 *г* I. Воспроизводимые значения напряжения разложения *U* получаются только при использовании новых электродов при каждом снятии характеристики; в противном случае *U* возрастает. Возникновение АЭ связано с образованием на аноде прочного изолирующего слоя, рентгенографич. исследование которого дает параметры решетки 2,73 и 2,32 А, не соответствующие ни одному из соединений, которое может быть анодным продуктом электролиза I. На подобном «отравленном» электроде при замене электролита на свежий, в том числе на р-р II в I, при включении тока немедленно возникает АЭ, даже если электрод предварительно выдерживать длительное время (напр. 1/2 часа) в таком расплаве. Последний факт, по мнению автора, исключает возможность восстановления фторсодержащих анионов в качестве первичного анодного процесса в р-рах II в I (с вторичным выделением O_2), так как изоляционный слой не смог бы сохраняться в расплавах, содержащих ионы O^{2-}. Поэтому первичным процессом может быть только разряд ионов O^{2-}. И. З.

18887. Напряжение разложения некоторых растворов окислов в расплавленном криолите. Мерго (Tension de décomposition de quelques solutions d'oxydes dans la cryolithe fondue. Mergault Pierre), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 8, 864—866 (франц.)

По ранее описанной методике (см. предыдущий реф.) измерялось напряжение разложения *U* р-ров Al_2O_3, BeO, MgO, CaO, SrO, BaO и Cr_2O_3 (I) в расплавленном криолите (II) (0,25 *г-экв* окисла на 160 *г* II) при 1020°. *U* определялось путем экстраполяции к $i = 0$ прямолинейного участка кривых (*i*, *V*), лежащего между i=80 и $i = 250$ *ма/см²* катода. В случае труднорастворимого I на катоде выделяется металлич. Cr, что свидетельствует о наличии в расплавах ионов Cr^{3+}, причем $U = 0,75 \pm 0,05$ *в*. Во всех остальных случаях единственным катодным продуктом является Al, и $U = 1,07 \pm 0,01$ *в*. Чистый II после 1-часового стояния на воздухе дает это же значение *U*, что еще раз (РЖХим, 1954, 18715) доказывает поглощение им кислорода воздуха. По мнению автора, во всех изученных расплавах, кроме расплавов, содержащих I, на аноде разряжаются анионы O^{2-}, на катоде — ионы Al^{3+}. И. З.

18888. О пассивации никеля. Хауффе, Пфейфер (Über Passivitätserscheinungen an Nickel. Hauffe Karl, Pfeiffer Irmtraud), Z. Metallkunde, 1954, 45, № 9, 554—562 (нем.)

Исследовались электрохим. свойства окисных пленок на поверхности Ni, полученных при высоких т-рах, а также анодная пассивация Ni в 0,1 н. H_2SO_4 и влияние ионов Br^- на этот процесс. Толщина окисных пленок, полученных при 1000 и 400°, равна соответственно 10 μ и 1000А. Стационарные потенциалы этих электродов в 0,1 н. $NiSO_4$ равны соответственно — 0,160 и —0,090 *в* (н. в. э.), что указывает, по мнению авторов, на наличие переноса ионов Ni^{2+} через поры слоя NiO, поскольку при наличии только электронной проводимости этого слоя электрод Ni / NiO должен был бы приобрести φ кислородного электрода (~ + 0,7 *в*). При анодной поляризации Ni-электрода в 0,1 н. H_2SO_4 при перемешивании р-ра при φ =~0,5 *в* на поляризационной кривой (ПК) наблюдается скачок φ до 1,3 *в*, соответствующий пассивации электрода, после чего происходит выделение O_2. При φ = 1,3 *в* Ni-электрод не является полностью пассивным, так как после выключения тока φ падает до 0,150 *в*; лишь после выдержки электрода при 1, *в* в течение некоторого времени его φ после выключения тока сохраняет высокое положительное значение (0,6 *в*). При анодной поляризации электрода, окисленного при 1000° (10 μ), скачок φ наступает сразу после включения тока. Для доказательства пористой структуры поверхности Ni-электродов, покрытых окисленной пленкой при высокой т-ре или запассивированных путем анодной поляризации, их погружали на 12 час. в подкисленный р-р 0,1 н. $Cu(NO_3)_2$, чтобы вызвать осаждение Cu в порах; при последующей анодной поляризации таких электродов на ПК наблюдается участок, отвечающий растворению Cu в порах, и лишь после освобождения пор от Cu наступает скачок φ и пассивация электрода. Авторы полагают, что первой стадией возникновения пассивирующего слоя является образование мономолекулярного слоя NiO в результате хемосорбции кислорода по р-ции $Ni + SO_4^{2+} + H_2O = NiO + H_2SO_4 + 2e$. Дальнейший рост пассивирующей пленки NiO (вплоть до 50 А) происходит путем переноса ионов Ni^{2+} через пленку под действием сильного электрич. поля. Для колич. трактовки этого процесса использована теория Кабрера и Мотта. При анодной поляризации Ni-электрода в 0,1 н. H_2SO_4 + + 10^{-3} н. KBr его пассивация происходит при бо́льших плотностях тока, чем без ионов Br^-. Прибавление KBr к р-ру после пассивации Ni приводит к снижению φ до 0,8 *в*. После выключения тока φ Ni-электрода падает до 0,180 *в*. По мнению авторов, в присутствии KBr (в условиях отсутствия пор в слое NiO) происходит анодное окисление ионов Br^-, причем возникающий бром взаимодействует с пассивирующим слоем: $NiO + 2Br_{адс} \rightarrow NiBr_2 + {}^1/_2 O_2$, что приводит к снижению φ. Р. Б.

18889. О кинетике анодной пассивации железа в электролитах, содержащих сульфат-ионы. Серра, Фельв (Sobre la cinetica de la pasivacion anodica del hierro en electrolitos conteniendo ion sulfato. Serra Manuel, Feliú Sebastián), An Real. soc. española fís. y quím., 1954, B50, № 12, 937—948 (исп., резюме англ.)

С целью выяснения причин, вызывающих анодную пассивацию Fe, изучена зависимость между плотностью тока *i* и временем *t* до наступления пассивации Fe в 0,5—8,5 н. H_2SO_4; 0,5—2 н. Na_2SO_4; 0,5 н. H_2SO_4 + + 0,5 н. $FeSO_4$; 4 н. H_2SO_4, насыщ. $FeSO_4$ и в насыщ. р-ре $FeSO_4$ в интервале *i* 0,175—1,2 *а/см²*. Относительное постоянство произведения $i\sqrt{t}$ при средних и больших *i* и его слабая зависимость от конц-ии SO_4^{2-} и pH показывает, по мнению авторов, что анодная пассивация Fe вызывается диффузионными явлениями

и связана с образованием в непосредственной близости от анода пересыщ. р-ров солей Fe. Этот вывод подтвержден результ. опытов с насыщ. р-рами $FeSO_4$. И. З.

18890. Обработка полярографических данных методом наименьших квадратов. I. Определение потенциала полуволны. Вебер (Treatment of polarographic data by the method of least-squares. I. Estimation of the half-wave potential. Weber O. A.), Arhiv kemiju, 1953, 25, 231—234 (англ.)

Ур-ние полярографич. волны $E = E_{1/2} - (RT/nF) \times \times \ln i/(i_d - i)]$ (1) может быть преобразовано в форму $y = a + bE$, где $y = \lg [i/(i_d - i)]$, $a = (0{,}4343nFE_{1/2}/RT)$ и $b = -(0{,}4343nF/RT)$. $E_{1/2}$ вычисляется путем анализа зависимости y от E с применением метода наименьших квадратов. Могут быть вычислены. стандартные ошибки определения $E_{1/2}$ и $(1/b)$. С. Ж.

18891. Обработка полярографических данных методом наименьших квадратов. II. Одновременное определение диффузионного тока и потенциала полуволны. Воук, Кармалкар, Вебер (Treatment of polarographic data by the method of least-squares. II. Simultaneous estimation of the diffusion current and the half-wave potential. Vouk V. B., Karmalkar P. K., Weber O. A.), Arhiv kemiju, 1955, 27, № 1, 9—13 (англ.; резюме хорв.)

Ур-ние (1) (см. предыдущий реф.) записывается в виде $y \equiv f(x, A, B) = A - k \ln [x/(B_0 - x)]$, где $y = E$, $x = i$, $A = E_{1/2}$, $B = i_d$ и $k = (RT/nF)$. Отсюда $f_A = = \partial f(x, A_0, B_0)/\partial A = 1$, $f_B = \partial f(x, A_0, B_0)/\partial B = = k/(B_0 - x)$ и $\varphi = y(\text{эксп.}) - f(x, A_0, B_0) = y(\text{эксп.}) - - A_0 + k \ln [x/(B_0 - x)]$, где A_0 и B_0 — приближенные значения $E_{1/2}$ и i_d, получаемые графич. методом. Поправки a и b к A_0 и B_0 вычисляются путем решения нормальных ур-ний метода наименьших квадратов, которые в данном случае имеют вид: $aN + b\Sigma f_B = \Sigma\varphi$ и $a\Sigma f_B + b\Sigma_B^2 = \Sigma\varphi f_B$, где N — число точек на кривой. Изложенный метод применен при определении $E_{1/2}$ и i_d волн Pb^{2+} и Tl^+ в 0,1 н. KCl как при раздельном, так и при одновременном присутствии этих катионов в р-ре Отмечается, что точность определения i_d и $E_{1/2}$ при помощи описанного метода превышает точность обычных графич. методов; метод особенно удобен для анализа сложных кривых с частично налагающимися друг на друга волнами. С. Ж.

18892. Влияние вязкости растворителя на полярографические диффузионные токи ионов металлов. Турьян Я. И., Высокий П. А., Докл. АН СССР, 1955, 103, № 6, 1053—1055

Измерены диффузионные токи i_d Tl^+ Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+} ($0{,}2$—$0{,}9 \cdot 10^{-3}$ M) в присутствии 0,01 M $LiNO_3$ в водно-глицериновых р-рах при конц-ии глицерина (I) 0—87 об. %. Для подавления максимумов (в водн. р-рах Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} и в водно-глицериновых р-рах Cu^{2+}) вводилась добавка 0,01% желатины. При всех конц-иях I хорошо сохраняется пропорциональность между i_d и конц-ией ионов металла. С увеличением конц-ии I происходит значительное снижение константы диффузионного тока K_s. График $[K_s\sqrt{\eta}, (1/\sqrt{\eta})]$ (η — вязкость) представляет собой прямые линии, параллельные оси $(1/\sqrt{\eta})$, т. е. описывается ур-нием: $K_s\sqrt{\eta} = \text{const}$, вытекающим из ур-ний Ильковича и Стокса — Эйнштейна, что подтверждает применимость ур-ния Ильковича. С. Ж.

18893. Некоторые вопросы амальгамной полярографии. Зебрева А. И., Козловский М. Т., Бухман С. П., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 7, 1193—1200

В продолжение исследований по амальгамной полярографии (Козловский М. Т., Бухман С. П., Изв. АН КазССР, сер. хим., 1952, 5, 127) изучено влияние конц-ии металла (Zn, Cd, Cu, Pb) в амальгаме (А) на $E_{1/2}$ анодного процесса на фоне 0,1 н. NaCl и влияние состава фона на анодные волны. При увеличении конц-ии Zn в А от 1,5 до 15 *мМ* $E_{1/2}$ становится более положительным на 0,23 *в*, а угловой коэфф. прямой $(E, \lg (i_{пр} - i)/i)$ увеличивается от 31 до 228 *мв*. В других случаях (Cu, Cd, Pb) $E_{1/2}$ от конц-ии А практически не зависят и мало отличаются от значений $E_{1/2}$ соответствующих катодных волн. Авторы объясняют этот эффект побочным процессом растворения Zn за счет его взаимодействия с ионами H^+, что было подтверждено кулонометрическими измерениями выхода Zn по току при анодном растворении А Zn в подкисленном р-ре 0,1 н. NaCl: с ростом конц-ии Zn в А от 46 до 460 *мМ* выход Zn по току возрастает от 120 до 197%. Показано, что влияние состава фона на анодные волны зависит от разности $E_{1/2}$ анодной волны металла в А и $E_{1/2}$ катодной волны восстановления ионов фона. В присутствии ионов Tl^+ наблюдается лишь незначительный сдвиг $E_{1/2}$ анодной волны Cd в положительную сторону (разность значений $E_{1/2}$ равна 0,1 *в*); в присутствии ионов Tl^+, Cd^{2+} и Cu^{2+} наблюдается не только сдвиг $E_{1/2}$ анодной волны Zn в положительную сторону, но и появление второй анодной волны, соответствующей катодной волне ионов фона (разность значений $E_{1/2}$ велика); ионы Ni^{2+} не влияют на анодную волну Zn, поскольку ее $E_{1/2}$ положительнее, чем $E_{1/2}$ катодной волны Ni^{2+}. Отмечается, что в тех случаях, когда при потенциалах анодного $i_{пр}$ наряду с основным процессом окисления металла А возможен другой процесс, дающий противоположно направленный ток, наблюдаемый $i_{пр}$ не будет равен истинному диффузионному току окисления металла А. Поэтому коэфф диффузии (КД), вычисленный по ур-нию Ильковича, не будет истинным КД атомов металла в А. По мнению авторов, этим объясняется наблюдавшаяся ранее (Furman N., Cooper W., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 5667) зависимость КД атомов металла в А от состава р-ра. В. З.

18894. Полярографическое поведение капельного электрода с амальгамой олова. Купер (The polarographic behavior of dropping tin amalgam electrode. Cooper W. Charles), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 8, 2074—2076 (англ.)

Исследовано анодное поведение Sn с помощью капельного амальгамного электрода при конц-иях Sn в амальгаме (А) от 0,2 до $4{,}6 \cdot 10^{-3}$ M. В 1 M HCl, 0,5 M H_2SO_4, 1 M HNO_3, 2 M $HClO_4$ + 0,5 M HCl, 0,5 M NaF, 1 M NaOH и в р-рах, содержащих тартраты, цитраты и оксалаты, получены две анодные волны, соответствующие двум двухэлектронным процессам окисления Sn до Sn(4+). $E_{1/2}$ сдвигается в положительную сторону с ростом конц-ии А при конц-иях больше $0{,}6 \cdot 10^{-3}$ M; одновременно увеличивается наклон прямой $(\varphi, \lg i/(i_{пр} - i))$; эти результаты указывают на возрастающую необратимость процесса. На дифференциальных кривых $(di/dE, E)$ в 0,1 M KCl при конц-иях А $1{,}84 \cdot 10^{-4}$ и $8{,}43 \cdot 10^{-4}$ M в первом случае наблюдается один острый пик, тогда как во втором случае обнаружено три максимума. В 0,1 и 1 M KCl получены три отчетливые анодные волны. Отношение высот второй и первой волн равно 0,17. Первая волна соответствует окислению Sn до Sn(2+), вторая и третья отвечают, повидимому, окислению двух различных разновидностей Sn(2+). В 2 M

$HClO_4$ Sn дает четкую волну окисления до Sn (2+), высота которой пропорциональна конц-ии А. Если к этому р-ру добавить 0,5 *моль/л* HCl, то появляется вторая волна, а $E_{1/2}$ смещается от — 0,39 до —0,44 *в* (насыщ. к. э.), причем последняя величина соответствует обратимому процессу. В кислом р-ре, содержащем тартраты, при конц-ии А $2{,}5\cdot10^{-3}M$ наблюдается две волны и минимум вблизи потенциала окисления тартратного комплекса Sn (2+). Минимум становится глубже и шире при возрастании pH. Для волны Sn (2+) → → Sn (4+) в этой среде при конц-ии А $4{,}88\cdot10^{-4}$ *M* $E_{1/2}$ = — 0,065 — 0,044 pH, а при конц-ии А $2{,}44\cdot10^{-3}$ *M* $E_{1/2}$ = 0,115 — 0,057 pH. В соответствии с полученными ранее результатами (Furman N. H., Cooper W. C., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 5667; 1952, 74, 6183) показано, что значения $i_{пр}$ зависят от состава р-ра. Так $i_{пр}$ несколько уменьшается при переходе от 2*M* $HClO_4$ к 2*M* $HClO_4$ + 0,5 *M* HCl. В среднем анодные $i_{пр}$ в 1 *M* HCl, 4 *M* NH_4Cl + 1 *M* HCl, 0,5 *M* H_2SO_4, 1 *M* HNO_3 и 2 *M* $HClO_4$ относятся как 1,00 : 1,005 : 1,036 : 1,02 : : 1,063. С. Ж.

18895. **Полярографическое поведение цинка в сильно щелочных растворах.** Д и р к з е (The polarographic behavior of zinc in strongly alkaline solutions. D i r k s e T h e d f o r d P.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, 5, № 1—2, 1—8 (англ.)

Изучалось полярографич. поведение Zn в р-рах KOH и NaOH (0,2—8 *M*) при 25°. С помощью амальгамного капельного электрода определены $E_{1/2}$ анодного окисления Zn; в интервале конц-ий KOH 0,6 — 1,8 *M* $E_{1/2}$ анодного процесса отличается от $E_{1/2}$ катодного восстановления в среднем на 0,15 *в*, что, по мнению автора, указывает либо на необратимость процессов окисления и восстановления Zn, либо на различие их механизмов. В р-рах KOH (содержащих 0,01% желатины) катодный предельный ток $i_{пр}$ пропорционален $\sqrt{h}$ (*h* — высота столба Hg). Угловой коэфф. прямой $(E, \lg[(i_{пр} - i)/i])$ в р-рах KOH равен 0,056—0,068 *в*, в р-рах NaOH он колеблется в пределах 0,118—0,156 *в*. Проведено кулонометрич. определение *n* для процесса восстановления Zn (2+) на Hg-катоде из р-ров KOH и NaOH. Изменение конц-ии Zn (2+) в р-ре определялось аналитически. Найдено, что $n = 2$ или немного больше. Коэфф. наклона прямой $[E, \lg c_{OH^-}]$ при постоянных значениях $\lg(i_{пр}/i)$ и ионной силе, равной 2, в р-рах KOH + KCl с постоянной конц-ией Zn (2+) (10^{-3} *M*) равен 0,11. На основании этих результатов и литературных данных (РЖХим 1955, 42684) автор приходит к выводу, что в указанных условиях протекает процесс $Zn(OH)_2 + e \rightarrow Zn^+ + 2OH^-$ с последующей р-цией $Zn^+ + e \rightarrow Zn$. В. З.

18896. **Полярографическое исследование индия на фоне серной кислоты.** А к с е л ь р у д Н. В., Укр. хим. ж., 1955, 21, № 4, 457—459

В присутствии H_2SO_4 In (3+) дает две волны. $E_{1/2}$ первой волны равен — 0,56 *в* (насыщ. к. э.) и не зависит от конц-ии H_2SO_4. $E_{1/2}$ второй волны смещается в отрицательную сторону от — 0,985 *в* в 0,005 *M* H_2SO_4 до — 1,069 *в* в 0,124 *M* H_2SO_4. С ростом конц-ии H_2SO_4 первая волна снижается и при конц-ии H_2SO_4 ~ 0,05 *M* исчезает, а $i_{пр}$ второй волны возрастает, достигая наибольшего значения при потенциале исчезновения первой волны. Автор считает, что вторая волна соответствует восстановлению комплексных ионов In (3+). Судя по величине коэфф. наклона прямой $(E_{1/2}, \lg C_{H_2SO_4})$ (~ 0,046), комплекс имеет состав $[In(SO_4)_2]^-$. См. также РЖХим, 1955, 20858, 93938. В. З.

18897. **Полярографическое восстановление полинитроэфиров.** У и т н а к, Н и л с е н, Г а н ц (Polarographic reduction of polynitrate esters. W h i t n a c k G e r a l d C., N i e l s e n J u l i e n M., G a n t z E. S t. C l a i r). J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 18, 4711—4714 (англ.)

Исследовано полярографич. поведение сложных эфиров азотной к-ты: *н*-бутилнитрата (I), этиленгликольдинитрата (II), тринитроглицерина (III) и тетранитрата пентаэритрита (IV) в р-рах этанола (V) (75—90%) на фоне $(CH_3)_4NCl$ (VI) и буферных р-ров при 30°. На фоне VI все исследованные эфиры дают четкие одноступенчатые волны, $I_{пр}$ которых пропорционален числу групп NO_3, а $E_{1/2}$ монотонно изменяется в ряду I—IV от — 1,0? *в* (насыщ. к. э.) у I до — 0,80 *в* у IV. $I_{пр}$ пропорционален *C*; $E_{1/2}$ с ростом *C* несколько сдвигается к отрицательным потенциалам, что свидетельствует о необратимости восстановления. $I_{пр}$ пропорционален $\sqrt{h}$ (*h* — высота столба Hg). $E_{1/2}$ не зависит от pH, но в буферных р-рах $E_{1/2}$ на 130—140 *мв* отрицательнее, чем в небуферных; $I_{пр}$ I от pH не зависит. Волна III в щел. р-рах разделяется на две волны, суммарная высота которых составляет лишь 25% от высоты волны в нейтр. р-ре. Значения $E_{1/2}$ и $I_{пр}$ III сложным образом зависят от конц-ии V в р-ре. В ацетоне $E_{1/2}$ III на 250 *мв* отрицательнее, чем в VI. По методу диффузии в ячейке с пористой диафрагмой (Stokes R. H., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 763) определен коэфф. диффузии *D* эфиров, которые оказались выше значений, рассчитанных по ур-нию Стокса — Эйнштейна. Отмечено, что разница между найденными и вычисленными значениями *D* убывает с увеличением размеров молекулы. Из ур-ния Ильковича (при подстановке в него опытных *D*) найдено, что в восстановлении каждой группы NO_3 участвуют по два электрона; при этом образуются соответствующий спирт и ион NO_2^-. С. М.

18898. **Восстановление фенилизотиоцианата на ртутном капельном электроде.** З а г р а д н и к (Redukce fenylisothiokyanatanu na rtuťové kapkové elektrode. Z a h r a d n i k R.), Chem. listy, 1955, 49, № 5, 764—765 (чеш.)

При восстановлении фенилизотиоцианата (I) в кислой среде наблюдаются две, а в щел. — одна полярографич. волна. Высота волны пропорциональна $\sqrt{h}$ (*h* — высота столба Hg) и конц-ии I. При pH > 6 $E_{1/2}$ не зависит от pH и составляет 1,04 *в* (норм. к. э.). При больших pH высота волны в 2,5 раза меньше, чем суммарная высота волн при pH 2. P. Zuman.

18899. **Полярография некоторых соединений серы. IV. Анодные волны 2,3-димеркаптопропанола.** З у м а н, З у м а н о в а, Т е й с и н г е р (Polarografie některých sloučenin síry. IV. Anodické vlny 2,3-dimerkaptopropanolu. Z u m a n P e t r, Z u m a n o v á R a d m i l a, T e i s i n g e r J a r o s l a v), Chem. listy, 1954, 48, № 10, 1499—1505 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, 20, № 1, 139—146 (нем.; резюме русс.)

В буферных р-рах Бриттона — Робинсона 2,3-димеркаптопропанол (I) до конц-ии $1\cdot10^{-4}$ *M* образует одну анодную адсорбционную волну ($АВ_1$); высота $АВ_1$ пропорциональна конц-ии I и высоте столба Hg; $E_{1/2}$ не зависит от конц-ии I и изменяется на 29 *мв* на единицу pH (при pH > 9 — на 58 *мв*). При конц-ии I выше $1\cdot10^{-4}$ *M* помимо $АВ_1$ I дает главную волну (ГВ) в области более положительных потенциалов; сумма высот $АВ_1$ и ГВ пропорциональна конц-ии I до $4\cdot10^{-4}$ *M* и имеет температурный коэфф. 2%. $E_{1/2}$ ГВ не зависит

от конц-ии и изменяется на 58 *мв* на единицу pH (до pH 8). ГВ не изменяется при добавке спирта (до 80%) и содержании в спирт. р-ре 6% $CHCl_3$; при конц-ии спирта 90% увеличивается AB_1. AB_1 соответствует деполяризация адсорбированной соли [$HOCH_2CH(S—)$-CH_2S—] Hg (II), а ГВ — процесс деполяризации свободной соли II. При pH > 8 I дает еще одну адсорбционную волну (AB_2) при потенциалах более положительных, чем ГВ; одновременно с возрастанием pH $E_{1/2}$ ГВ сдвигается в отрицательную область и ГВ сливается с AB_1. Образование AB_2 объясняется возникновением соли Hg^{2+} аналогично тому, как это имеет место для цистеина (РЖХим, 1954, 33942). $E_{1/2}$ AB_2 практически не меняется с pH. При конц-ии I выше $4\cdot10^{-4}$ *M* возникает соль типа $HOCH_2CH(SH)CH_2S$—Hg—S—$CH_2CH(SH)CH_2OH$, адсорбция которой вызывает в кислой среде возрастание высоты ГВ и сдвиг $E_{1/2}$ ГВ в область отрицательных потенциалов; с возрастанием конц-ии I возникновение адсорбата проходит при более положительных потенциалах, увеличение pH приводит к снижению скорости его образования. Сообщение III, РЖХим, 1956, 6512. Л. Я.

18900. Полярография некоторых соединений серы. V. Комплексы 2,3-димеркаптопропанола с тяжелыми металлами. Зуман, Зуманова (Polarografie některých sloučenin síry. V. Komplexy 2,3-dimerkaptopropanolu s těžkými kovy. Zuman Petr, Zumanová Radmila), Chem. listy, 1955, 49, № 5, 652—667 (чеш.)

С помощью полярографич. метода в интервале pH 4,7—8,6 изучены изменения полярографич. волн димеркаптопропанола (I), обусловленные образованием комплекса металла с I. Наблюдались четыре основных типа изменений полярографич. кривых. Если комплексы не образуются, волны металла и I складываются. Этот случай имеет место для Tl, а в кислой среде — для Co, Ni и Zn. Во втором случае прибавление металла приводит к снижению анодной волны I, что обусловлено возникновением отдельной волны восстановления комплекса. При этом образуются внутрикомплексные соединения, в которых металл связан с обеими SH-группами из I. Комплексы этого типа дают Au, Ag, Hg, фенилртуть, Cu, Cd, а в щел. среде — Ni, Co Pb. Третий случай выражается в уменьшении анодной волны I после прибавления металла и образовании новой волны при более положительных потенциалах. Чаще всего образуется также и катодная волна комплекса. В этих случаях, характерных для As, Sb и Bi, для Pb (pH < 6), для Zn при pH > 6, для Ni при pH 8,6, возникают комплексы, в которых только одна группа молекулы I связана с металлом. Кроме того, наблюдались более сложные случаи, не изучавшиеся подробно, для Sn^{2+}, Fe^{3+}, As(5+), Sb(5+) и для органич. соединений, содержащих As(5+). Приведены значения $E_{1/2}$ для металла и комплекса в присутствии I при различных pH, выяснено поведение ионов в буферных р-рах в присутствии I при высоких конц-иях и изучено влияние присутствия сульфида. На основании этих данных рассчитано отношение металл : I в комплексах и найдено, что в ряде случаев образуются прочные комплексы, иногда более устойчивые, чем сульфиды. L. Matoušek

18901. Полярография ароматических гетероциклических соединений. I. Осциллографическое поведение некоторых производных пиридина. Волке, Волкова (Polarographie aromatischer heterocyclischer Verbindungen. I. Oszillographische Unterscheidung einiger Pyridinderivate. Volke J., Volková V.), Сб. чехосл. хим. работ; 1955, 20, № 4, 908—916 (нем.; резюме русс.)

См. РЖХим, 1955, 25895.

18902. Исследования в области полярографии. Часть I. Вращающийся платиновый электрод. Часть 2. Электрод в форме трубки с трещиной. Ферретт, Филлипс (Studies in polarography. Part I. The rotating platinum electrode. Part II. The cracked tube electrode. Ferrett D. J., Phillips C. S. C.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 3, 390—399; № 7, 980—983 (англ.)

Сообщение I. На вращающемся платиновом электроде (ВПЭ) волна O_2 (в 0,1 *M* KCl) более плавная, чем на капельном ртутном электроде (КРЭ), но менее обратимая; $i_{пр}$ пропорционален конц-ии O_2. При длительной работе с Hg-анодом ВПЭ покрывается металлич. Hg. Замена Hg-анода на Pt резко улучшает воспроизводимость результатов. Предварительная поляризация катода от —1,0 до —1,2 *в* (5 мин.) делает волны восстановления ионов металлов значительно более крутыми. Если с р-ром соприкасается не вся поверхность ВПЭ, представляющего собой Pt-проволоку, расположенную перпендикулярно к оси вращения, а только его передняя часть (остальная поверхность катода покрыта церезином), то волны получаются еще более крутыми. С помощью усовершенствованной такким образом методики исследовано восстановление Cu^{2+}, Ag^+, Au^{3+}, Hg_2^{2+}, Tl^+, Cd^{2+} и Pb^{2+} в 0,1 *M* KNO_3; для этих ионов $i_{пр}$ пропорциональны конц-ии в пределах 10^{-6} — $3\cdot10^{-4}$ *M*, при более высоких конц-иях пропорциональность нарушается. Величины $E_{1/2}$ на ВПЭ и на КРЭ одинаковы. Если потенциалы восстановления двух ионов различаются не менее, чем на 0,2 *в*, то эти ионы дают раздельные волны. Коэфф. наклона прямой $[E, \lg(i_{пр} - i)]$ (E — напряжение, наложенное на ячейку) для двухвалентных ионов равен 0,035—0,046 *в*, для одновалентных 0,061—0,065 *в*. Показано, что $i_{пр} = km^n$, где m — скорость вращения электрода (об/мин), причем n равно 0,67 — 0,62 для одновалентных, 0,64—0,51 для двухвалентных катионов и 0,27 для O_2; $i_{пр}$ пропорционален $D^{1/2}$. В некоторых случаях наблюдаются максимумы, связанные с недостаточно тщательной очисткой катода, слишком высокой скоростью увеличения потенциала или слишком малыми размерами анода. Остаточный ток наблюдается даже в тщательно очищенных от деполяризаторов р-рах. По мнению авторов, он обусловлен восстановлением ионов H^+.

Сообщение II. Разработана и испытана конструкция Hg-электрода с непрерывно обновляющейся поверхностью постоянной величины. Тонкостенная (~0,1 *мм*) стеклянная трубка (длина 10, диам. 0,5 *см*) расположена вертикально в центре стеклянной ячейки, содержащей р-р KCl и Hg-анод. При протекании через трубку Hg и при наложенном на ячейку напряжении острым ножом по стеклу осторожно делают надрез на трубке под р-ром до тех пор, пока в цепи не потечет ток. С помощью такого электрода получены четкие хорошо воспроизводимые полярограммы; $i_{пр}$ пропорциональны конц-иям восстанавливающихся в-в. Коэфф наклона прямых $(E, \lg i/(i_{пр} - i))$ несколько выше, чем в случае капельного Hg-электрода (Cd^{2+} 0,033 *в*; Pb^{2+} 0,031 *в*; Tl^+ 0,066 *в*). Доказана применимость этих электродов в дифференциальной полярографии. Достаточной скоростью протекания Hg является 100 *мг/мин*. При дальнейшем увеличении скорости протекания Hg $i_{пр}$ сохраняет постоянное предельное значение. Описанный электрод более чувствителен к сотрясениям, чем капельный Hg-электрод, очень хрупок и труден в изготовлении. С. Ж.

18903. О первой венгерско-чехословацкой полярографической конференции. Полинский (Az I.

Magyar-Csehszlovák Polarográfiai Konferencia. Polinszky Károly), Magyar kémik. lapja, 1955, 10, № 9, 293—294 (венг.)

18904. **Развитие полярографии в Венгрии.** Эрдеи (A polarografia fejlődése Magyarországon. Erdey László), Magyar kémik. lapja, 1955, 10, № 10, 299—301 (венг.)

18905. **Исследования химического действия тихого разряда. I. Электрические характеристики.** Цуда, Сато, Тахара (無聲放電による化學作用の研究(第1報)主として電氣的特性について.津田覺,佐藤裕二,田原謙司), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 4, 383—386 (япон.)

Путем снятия кривых зависимости силы разрядного тока в различных газах от приложенного напряжения показано, что напряжение, при котором начинается тихий разряд, возрастает в следующей последовательности: H_2, CO_2, O_2, NH_3, воздух, N_2, HCl, H_2S, Cl_2. В. Л.

18906 Д. **Влияние магнитных полей на электропроводность электролитов.** Поттер (The influence of magnetic fields on electrolytic conduction. Potter Allen Garrison, Jr, Doct. Diss., Cornell Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 2, 199—200 (англ.)

18907 Д. **Электрохимическое изучение хлорамина и гидразина.** Хаммер (Some electrochemical studies of chloramine and hydrazine. Hammer Robert Nelson. Doct. diss., Univ. Illinois, 1954), Diss. Abstrs, 1955, 15, № 1, 34 (англ.)

18908 Д. **Влияние температуры на анодную поляризацию при электролизе соляной кислоты и ее смеси с хлорной кислотой.** Аппенин И. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., Новочеркас. политехн. ин-т, Новочеркасск, 1955

См. также: Электроосаждение мет. 19881, 19886, 19898, 19907, 19910. Коррозия 21296—21301, 21305, 21309, 21358, 21359. Полярография 18486, 18783, 18824, 18828, 18829, 18997, 19011, 19489, 19512, 19513, 19526, 19528, 19541, 19549, 19552, 19555, 19565, 19566, 19586, 19616, 19850—19852, 21109; 7086Бх. Хим. источники тока 19877. Электропроводность 18772, 18858, 18991, 18996, 18998, 19008, 19009, 20127; 1004Мет. Методика электрохимических измерений 19480, 19487, 19488, 19490—19492, 21494, 21516, 19689, 19692. Газовая электрохимия 18466. Др. вопр. 18391, 18584, 18811, 18916, 18917, 18930, 18964, 19539, 19692, 19879, 19882, 19890, 19896; 1076Мет, 1112Мет, 1113Мет.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

18909. **Роль поверхностей в коллоидных системах и методы определения их величины.** Хёрер (Rolul suprafeţelor în sistemele coloide şi metodele de evaluare. Hörer Oswald), Studii şi cercetări fiz., 1955, 6, № 1, 111—121 (рум.)

Обзор. Библ. 29 назв. В. Р.

18910. **Обзор важнейших видов энергии на поверхности раздела фаз.** Ланге (Übersicht über die wichtigsten Phasengrenzenergien. Lange Erich), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 4, 330—331 (нем.)

Систематизированы различные выражения для энергии на поверхности раздела фаз. Основными величинами автор считает работу образования поверхности (поверхностное натяжение) σ и работу адгезии ε. Остальные виды межфазной поверхностной энергии: работа когезии i, работа смачивания β, работа растекания жидкости по твердому телу δ, работа вытеснения одной жидкости другой с поверхности α или из пор λ, работа проникновения жидкости под слой другой на твердом теле — являются производными от σ и ε и могут быть рассчитаны из приведенных автором ур-ний. При изучении поверхностной активности растворенных в-в следует учитывать, что изменения σ и ε могут быть различными не только по величине, но и по знаку; поэтому работа смачивания $\beta = \sigma + \varepsilon$ не может однозначно характеризовать активность. И. С.

18911. **Химия поверхности кварца.** Холт, Кинг (The chemistry of silica surfaces. Holt P. F., King D. T.), J. Chem. Soc., 1955, March, 773—779 (англ.)

Изучена кинетика растворения кварцевого порошка с частицами 5—15 μ при разных pH. Поверхность порошка измерена микрофотографически и по адсорбции N_2 по БЭТ. Показано, что на поверхности кварца (I) имеется адсорбционный мономолекулярный слой кремневой к-ты (II), покрывающий $\sim^1/_6$ часть всей поверхности частиц. Этот слой удаляется при экстракции I щелочью и вновь образуется, если поместить порошок в р-р II. Адсорбированная на частицах II может обмениваться с II (меченной Si^{31}) в р-ре. Обмен возможен только в щел. р-рах; при pH 8—9 равновесие между II на поверхности и в р-ре устанавливается за 4 часа. Растворение I идет в две стадии: вначале быстро переходит в р-р адсорбционный слой II, а затем вода медленно разрушает кристаллич. решетку I. Этот процесс при pH 14 идет в 100 раз быстрее, чем при pH 4. Время достижения равновесия при растворении I в воде значительно больше десяти лет. И. С.

18912. **Поверхностное натяжение водных растворов терпенов.** Фудзии (チルペン類の表面張力に關する研究. 藤井雄二郎), 日本鑛業會誌, Нихон когё кайси, J. Mining Inst. Japan, 1955, 71, № 802, 181—185 (япон.; резюме англ.)

Измерения поверхностного натяжения γ водн. р-ров терпенов (T) дали следующие результаты. γ подчиняется ур-нию Шишковского. Алифатич. T понижают γ больше, чем моно- и бициклические. В р-рах смеси T γ выражается ур-нием $\gamma = \gamma_0 \Pi i \{1 - C_i \lg(1 + c_i / a_i)\}$ (γ_0 — поверхностное натяжение воды, c_i — конц-ия i-го компонента, C_i и a_i — константы в ур-нии Шишковского), выведенным автором в предположении об отсутствии взаимодействия между компонентами. Н. Ф.

18913. **Поверхностная теплоемкость нормальных жидкостей и ее связь с поверхностным натяжением.** Рыков В. И., Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 1955, 17, 127—139

Дан термодинамич. вывод ур-ний, связывающих уд. теплоемкость поверхности (полную C_2 и свободную C_1) с полной уд. поверхностной энергией ε и поверхностным натяжением σ: $C_2 = -2\varepsilon\alpha/3$ и $C_1 = -2\sigma\alpha/3$ (α — термич. коэфф. расширения). Далее, считая полные молярные теплоемкость и энергию поверхности постоянными, независящими от т-ры, и учитывая, что в критич. точке T_k $\sigma = 0$, а также используя для определения α ур-ние Гольдгаммера, автор находит, что для неассоциированных жидкостей $\sigma = 2\sigma_p (T / T_k) [(T_k - T) / T]^m$ (1), где $m = 1 + (2/9) T / T_k$, а σ_p — значение σ при $T = T_k/2$. Ур-ние (1) хорошо согласуется с эксперим. данными для C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, $CH_3COOC_2H_5$, CO_2 и CCl_4. Для ассоциированных жидкостей в выражении для m следует заменить 1 на эмпирич. константу K, равную для CH_3COOH 0,915, для CH_3OH 0,776 для C_2H_5OH и H_2O 0,8. Показано, что при равных приведенных т-рах отношения значений σ различных нормальных жидкостей постоянны. Б. Т.

18914. **Исследование маслянистости смазочных веществ в присутствии метилхлорида в зависимости**

от диэлектрической проницаемости и при переменном давлении. **Воловик, Лазарр** (Étude de l'onctuosité des lubrifiants en présence du chlorure de méthyle, en fonction des constantes diélectriques et à des pressions variées. Volovick Grégoire, Lazarre Flavien), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 5, 483—485 (франц.)

В продолжение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1955, 42711) изучено изменение маслянистости φ и диэлектрич. проницаемости ε смазочного масла, применяемого для холодильников, в атмосфере CH_3Cl и в воздухе при изменении давления p. В азоте ε не меняется с p, а φ в воздухе уменьшается лишь на 5% с ростом p от 1 до 5 *атм*. CH_3Cl при повышении p постепенно в течение 10—14 час. растворяется в масле, ε масла растет, и равновесное значение φ при 5 *атм* на 51,6% меньше, чем при 1 *атм*. И. С.

18915. Получение тонких пленок без подкладки. **Прюнь, Бланден-Вьяль, Годен, Лешогетт, Леже** (Préparation de couches minces sons support. Prigne P., Blandin-Vial J., Godin A., Lechauguette G., Léger P.), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 8—9, 730—731 (франц.)

Разработан метод получения весьма тонких пленок без подкладки. На стеклянную пластинку наносят тонкий слой пластмассы (плексигласа, полистирола, формвара и др.) и на него слой в-ва, из которого хотят получить пленку. Под водой снимают пленку с подкладкой со стекла, переносят на рамку, сушат и зажимают между двумя частями рамки. Затем растворяют пластмассу, осторожно с помощью спец. устройства погружая рамку в $CHCl_3$ или диоксан. Таким путем удалось получить пленки ряда металлов и металлоидов (в скобках указана миним. толщина в $\gamma/см^2$): Au (40), Ni (300), Sb (30), Al (3), Sn (50), Bi (45), Pd (40), Cu (30), Si (50), Se (30), Ag (30), Cd (800), Te (50), In (80), Mn (400). И. С.

18916. Влияние электролитов на газообразные монослои. I. Нейтральные пленки. **Филлипс, Райдил** (The influence of electrolytes on gaseous monolayers. I. Neutral films. Phillips J. N., Rideal Sir Eric), Proc. Roy. Soc., 1955, **A 232**, № 1189, 149—158 (англ.)

В предположении подвижности молекул в монослое и обратимого равновесия между молекулами на поверхности и в массе жидкости выведено общее ур-ние состояния газообразного монослоя поверхностноактивного электролита R^+X^- на р-ре поверхностнонеактивного электролита M^+X^- с общим противоионом $\Pi + E_R + A(dE_R/dA) - E_V - A(dE_V/dA) + (kT/c_S^{R^+})(dc_S^{R^+}/dA) + (kT/c_S^{X^-})(dc_S^{X^-}/dA) = 0$ (1), где Π — поверхностное давление, A — площадь на молекулу, E_R — энергия электростатич. отталкивания и E_V — кохезионного притяжения, c_S — молярная конц-ия в поверхностной фазе. Ур-ние (1) включает влияние заряда, конечного размера молекул и сил Ван-дер-Ваальса. Для монослоя незаряженных молекул, пренебрегая силами Ван-дер-Ваальса, но учитывая конечные размеры молекул, авторы получают из ур-ния (1) $\Pi(A - A_0) = kT$ (2), где A_0 — предельная площадь на молекулу. С помощью поверхностных весов с вертикальной закопченной слюдяной пластинкой сняты изотермы (Π, A) монослоя эквимолекулярной смеси хлорида октадецилтриметиламмония и докозилсульфата Na на поверхности раздела петр. эфир/вода. р-р электролита. На разб. ($\leqslant 10^{-3}$ *M*) подкладках при $A > 52$ Å^2 ур-ние (2) соблюдается очень хорошо. При $A < 52$Å^2 опытные значения Π меньше, чем рассчитанные по ур-нию (2) из-за влияния кохезионных сил. На конц. ($\geqslant 1M$) р-рах электролитов Π монослоя растет с конц-ией солей в подкладке. Ионы электролита проникают в поверхностную фазу и увеличивают кол-во кинетич. единиц в пленке. Проникновение ионов неспецифично: поверхностный потенциал монослоя ΔV не меняется с изменением конц-ии электролита. Число ионов, вступающих в пленку, пропорционально общему числу ионов в р-ре. Экспериментально определенное (по росту Π) кол-во ионов, проникающих в пленку из субстрата, хорошо совпадает с теоретически рассчитанным по методу Штерна. В 1 $см^2$ монослоя на 1 *M* KCl входит $1{,}8 \cdot 10^{13}$ ионов, на 4 *M* $(NH_4)_2SO_4$ $10{,}3 \cdot 10^{13}$ ионов. И. С.

18917. Химия поверхностных пленок синтетических аналогов протеинов. V. Влияние соли на монослои кополипептида *l*-лизина, *l*-фенилаланина и *l*-глутаминовой кислоты. **Хамагути, Исэмура** (Surface chemistry of synthetic protein analogiues. V. On the effect of salt on the monolayers of the copolypeptide of L-lysine, L-phenylalanine and L-glutamic acid. Hamaguchi Kozo, Isemura Toshizo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 1, 9—15 (англ.)

Изучено влияние KCl на кривые (π, A) и (η, A) для монослоев указанного в заголовке сополимера при различных pH. Найдено, что при постоянной конц-ии KCl в подкладке $c = 0{,}07$ *M* и $\pi = 1$ *дн/см* кривая (A, pH) имеет растянутый минимум в изоэлектрич. области (pH 5,6—8). В этой области pH монослои находятся в конденсированном состоянии, вне ее с изменением pH они постепенно расширяются; уменьшение c при постоянном pH (2,2) также приводит к расширению монослоя. Значения поверхностного потенциала ψ_0, вычисленные из кривых (π, A) по ур-нию Фервея и Овербека, примененному к поверхностному слою, и по ур-нию Гуи, совпадают. Кривые (η, A), (η, pH) и (η, c) показывают, что η начинает резко возрастать при $A \approx$ $\approx 15{,}9$ Å^2 (на 1 остаток); η возрастает также с понижением c и достигает максимума в ИЭТ, что объясняется зависимостью η от числа солевых мостиков между NH_3^+ и COO^--группами. Часть IV см. РЖХим, 1955, 42710. А. Г.

18918. Феноменологическая теория изобары адсорбции. **Кэйи** (吸着等圧線の現象論. 慶伊富長), Сёкубай, Catalyst, 1955, № 11, 1—7 (япон.; резюме англ.)

Исходя из концепции Тейлора (Taylor H. S., J. Amer. Chem. Soc., 1931, 53, 2168), для случая диссоциативной адсорбции двухатомных молекул на поверхности металла без взаимодействия между адсорбированными атомами, выведено теоретич. ур-ние изобары адсорбции с минимумом и максимумом в виде $\theta/(1-\theta) = [\bar{\theta}/(1-\bar{\theta})] \operatorname{tgh}(\exp X)$, где $X = -(E^* + E/2)/kT + {}^1/_2 \lg P + \lg t + \text{const}$ θ и $\bar{\theta}$ — степень покрытия поверхности при равновесии и в момент, соответствующий времени контакта t, E^* — энергия активации адсорбции, E — энергия адсорбции, P — давление и t — «время контакта», т. е. промежуток времени от впуска газа в сосуд до момента измерения адсорбции. Из основного ур-ния выведены два приближенных соотношения, связанных с максимумом изобары: $k[\partial \lg t/\partial(1/T_m)]_P = E^* + E/2$ и $k(\partial \lg P/\partial(1/T_m))_t = E^* + E/2$, где T_m — т-ра, отвечающая максимуму изобары. З. В.

18919. Электронное взаимодействие между азотом и сублимированными пленками никеля. **Зурман, Шульц** (Elektronische Wechselwirkung zwischen Stickstoff und aufgedampften Nickelfilmen. Suhrmann R., Schulz K.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 7, 517—521 (нем.)

Описанным ранее (РЖХим, 1955, 54769) методом исследована адсорбция N при 291,6 и 90° K на про-

зрачных сублимированных пленках Ni с одновременным измерением сопротивления *R* пленок. При 291,6° K и при давл. 0,1 *мм* рт. ст. N не хемосорбируется и не изменяет *R*. При 90°K N частью необратимо (по отношению к давлению, но не к т-ре), а частью обратимо адсорбируется на Ni с одновременным возрастанием *R* на ~0,6%; после откачивания *R* возвращается к исходному значению. При предварительной слабой обработке Ni воздухом наблюдаются в основном те же явления, но общее кол-во адсорбированного N меньше, причем при обработке воздухом блокируются прежде всего наиболее активные места Ni. Сделан вывод, что наблюдавшаяся ранее (РЖХим, 1955, 11391) «слабая хемосорбция» N на Ni при 90° K вызывается электронным взаимодействием, при котором электроны Ni смещаются к адсорбированным молекулам N_2 и *R* повышается. Диссоциация молекул N_2 на атомы, повидимому, не имеет места, но происходит увеличение расстояния между атомами N внутри молекулы. З. В.

18920. **Исследование адсорбции на металлах. IV. Физическая адсорбция аргона на окисленном и восстановленном никеле.** Зеттлмойер, Ю Юнфын, Чессик (Adsorption studies on metals. IV. The physical adsorption of argon on oxide-coated and reduced nickel. Zettlemoyer A. C., Yu Yung-Fang, Chessick J. J.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 7, 588—592 (англ.)

Описанным ранее методом (Orr W. J. C., Proc. Roy. Soc., 1939, **A173**, 349) измерены изотермы адсорбции Ar при —195 и —183° на порошкообразном никеле (I), покрытом пленкой окисла, и на образцах I, восстановленных водородом при 350° последовательно 1—4 раза (II). По изотермам определена уд. поверхность образцов и построены абс. изотермы, совпадающие для всех образцов II, но отличающиеся от абс. изотермы I: последовательное восстановление приводит к уменьшению поверхности без изменения ее адсорбционных свойств. Вычислены кривые (*K*, θ) где $K = \theta / (1 - \theta)$ *X* (РЖХим, 1954, 44481) — «константа равновесия» процесса переноса моля адсорбата из стандартного жидкого состояния в адсорбционную фазу, θ — степень заполнения поверхности, *X* — относительное давление, и кривые зависимости изостерич. теплот адсорбции от θ. Оба типа кривых показывают, что поверхности I и II неоднородны (у I в большей степени). Взаимодействие адсорбированных молекул проявляется в случае I при θ = 0,5, а в случае II уже при θ = 0,2. До этих значений θ полученные результаты объясняются с помощью модели локализованной адсорбции на неоднородной поверхности. При больших значениях θ эта модель неприменима. Низкие значения конфигурационной энтропии адсорбции при очень малых θ указывают на очень резкую неоднородность поверхности I и II в этой области. Часть III, см. РЖХим, 1955, 31361. З. В.

18921. **Адсорбция окиси углерода и водорода на кобальте; опыты с предварительной адсорбцией второго компонента.** Састри, Висванатхан (Adsorption of carbon monoxide and hydrogen on cobalt: Presorption experiments. Sastri M. V. C., Viswanathan T. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 15, 3967—3971 (англ.)

При т-рах 53, 76 и 97° в интервале давл. 10—75 *см* рт. ст. исследовано влияние предварительной адсорбции CO ($ПА_{CO}$) на кобальтовом катализаторе (КК) на последующую адсорбцию H_2 на КК и наоборот. КК имел состав: кобальта 20, окиси тория 18 и кизельгура 200 частей. Спец. опытами доказано, что при указанных т-рах карбонил кобальта не образуется. Во всех случаях $ПА_{CO}$ повышает последующую адсорбцию H_2 по сравнению с асорбцией H_2 на чистой поверхности КК. При этом: 1) при всех т-рах это повышение ($+\Delta_{H_2}$) тем больше, чем больше $ПА_{CO}$; 2) при данном значении $ПА_{CO}$ ($+\Delta_{H_2}$) растет с повышением т-ры; 3) ($+\Delta_{H_2}$), рассчитанное на единицу объема CO, тем больше, чем меньше $ПА_{CO}$, т. е. первые порции CO дают бо́льшие ($+\Delta_{H_2}$), чем последующие. Расчет показывает, что каждая молекула CO образует комплекс более чем с 4 молекулами H_2. Так как такой комплекс не может образоваться за счет первичных валентных связей, то предполагается, что первые порции CO активируют поверхность КК, изменяя работу выхода электрона на ней. Спеканием КК и последующим повторением опытов на таком менее активном КК показано, что $ПА_{CO}$ приводит к ($+\Delta_{H_2}$) не только на самых активных местах поверхности. В случае предварительной адсорбции H_2 ($ПА_{H_2}$) соотношения иные: 1) первые порции H_2 вызывают снижение ($-\Delta_{CO}$) адсорбции CO, а при повышении $ПА_{H_2}$ ($-\Delta_{CO}$) убывает по абс. величине и, наконец, переходит в ($+\Delta_{CO}$); 2) чем выше т-ра, тем выше ($-\Delta_{CO}$) при данной $ПА_{H_2}$. Это объясняется весьма прочной и усиливающейся с т-рой связью первых порций H_2, адсорбирующихся на наиболее активных местах КК. Общие выводы: на самых активных (малочисленных) местах КК $ПА_{CO}$ дает ($+\Delta_{H_2}$), а $ПА_{H_2}$ дает ($-\Delta_{CO}$); на многочисленных менее активных местах КК наблюдается взаимное усиление адсорбции, что свидетельствует о сильном хим. взаимодействии CO и H_2 — образовании поверхностных комплексов, состоящих из C, O и H и, повидимому, дающих начало группам CH_2 в синтезе Фишера—Тропша. З. В.

18922. **Адсорбция азота на углеродных адсорбентах при низких давлениях и температурах 69—90° K.** Дьос-Лопес-Гонсалес, Карпентер, Дейц (Adsorption of nitrogen on carbon adsorbents at low pressures between 69° and 90° K. Dios Lopez-Gonzalez Juan de, Carpenter Frank G., Deitz Victor R.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, 55, № 1, 11—18 (англ.)

Объемным методом при P/P_s в интервале 10^{-7}—0,9 и т-рах 90,0, 77,7, 72,2 и 69,5° K измерены изотермы адсорбции N_2 на трех описанных ранее (Deitz V. R., Gleysteen L. F., J. Research NBS, 1942, 29, 191, R. P. 1496) углях: двух костяных углях (I — с плотностью 0,63 *г/мл* и II—1,3 *г/мл*) и активированном угле из скорлупы кокосовых орехов (III). Из-за больших эксперим. затруднений при измерении десорбции в области очень малых P/P_s приведены лишь адсорбционные данные, для которых рассчитаны и введены значительные для давл. <1 *мм* рт. ст. поправки на термодиффузию. Показано, что достижение адсорбционного равновесия при низких *P* требует гораздо большего времени, чем при высоких (10—13 час. при $P = 0{,}4 \cdot 10^{-4}$ *мм*, 3 часа при $P = 2 \cdot 10^{-1}$ *мм* и ~20 мин. при *P*<1 *мм* рт. ст.), что объясняется диффузионным торможением. Воспроизводимые результаты получаются только при многократной попеременной адсорбции при т-ре опыта и откачке при комнатной т-ре, что объяснено наличием на адсорбентах остаточных (после пиролиза) поверхностных комплексов, состоящих из C, H и O и удаляющихся частично при первичном обезгаживании при 400° в вакууме и частично в результате вытеснения первыми порциями адсорбированного N_2 (при впуске N_2 в сосуд вначале наблюдается рост давления). Измеренные уд. поверхности I, II и III равны соответственно 119,8 (БЭТ), 28,9 (БЭТ) и 1744 $м^2/г$ (по ур-нию Ленгмюра, так как ур-ние БЭТ в данном случае не дает прямой линии). В интервале P/P_s

10^{-7}—10^{-4} полученные результаты для всех углей хорошо описываются ур-нием Фрейндлиха; при P/P_s 0,05—0,35 в случае I и II применимо ур-ние БЭТ. Сделан общий вывод, что природа сил, господствующих в любом адсорбционном процессе, является функцией не только природы адсорбата, адсорбента и т-ры, но также функцией интервала давлений газа, определяющего степень покрытия поверхности. З. В.

18923. Адсорбция азота, кислорода и аргона на графите. Мак-Дермот, Арнелл (The adsorption of nitrogen, oxygen, and argon by graphite. McDermot H. L., Arnell J. C.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 5, 913—922 (англ.)

Объемным методом при т-рах 70,6, 77,5 и 90,0° К измерены изотермы сорбции N_2, O_2 и Ar на трех образцах графита и изотерма сорбции N_2 на непористой саже сферон-9 при 77,5° К. Все эти изотермы S-образны. В интервале $P/P_s < 0{,}45$—1,00 наблюдается обычный сорбционный гистерезис, объясняющийся наличием пор в графите. При $P/P_s < 0{,}45$ обнаружен особый тип гистерезиса: десорбционная ветвь изотермы во всем интервале P/P_s от 0,45 до 0 параллельна и чуть выше адсорбционной ветви. Этот второй тип гистерезиса не наблюдается, если адсорбция не была доведена до области обычного гистерезиса. Авторы объясняют его межкристаллитным набуханием графита, которое не начинается, пока не будет достигнуто определенное давление газа. Поглощенный в этом процессе газ можно десорбировать только нагреванием образца до полного удаления всего сорбированного кол-ва. З. В.

18924. О связи микроструктуры поверхности кварца с адсорбцией на ней. Зейферт, Буль, Зейферт (Feinstrukturelle Überlegungen zu Adsorptionsvorgängen an Quarzgrenzflächen. Seifert H., Buhl R., Seiferd K. F.), Kolloid-Z., 1955, **141**, № 3, 146—159 (нем.)

В связи с анизотропией кристаллич. модификаций кварца (I), имеющей значение в случае силикозных заболеваний и влияющей на флотационные свойства I, рассмотрен микрорельеф базисной (0001), призматич. (10$\bar{1}$0), призматич. (11$\bar{2}$0), ромбоэдрич. (10$\bar{1}$1) и трапецоэдрич. (21$\bar{3}$1) плоскостей на поверхности левовращающей модификации I и адсорбция катионов, анионов и адсорбирующихся через водородную связь молекул на этих поверхностях. Расчетным путем с учетом стерич. затруднений показано, что геометрич. соотношения на поверхностях I сказываются на кол-ве адсорбата, образующего завершенный монослой на I. Обращено внимание на необходимость осторожного подхода к оценке данных в случае микрокристаллич. порошков I, природа поверхности которых неизвестна. З. В.

18925. Диэлектрические свойства адсорбированного вещества в монослое. I. О диэлектрической поляризации этанола, адсорбированного на силикагеле. Симидзу (The dielectric property of adsorbed substance in monolayer. I. On the dielectric polarization of ethanol adsorbed on silica gel. Shimizu Michie), 東北大學理科報告. Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts Tohoku Univ., 1953, ser. 1, **37**, № 1, 136—141 (англ.)

В интервале 20—150° одновременно измерялись равновесное давление p и диэлектрич. поляризация P этилового спирта (I), адсорбированного на силикагеле (СГ) при заполнении поверхности $\theta < 1$. Зависимость ($\lg p$, $1/T$) выражается прямыми линиями, наклон которых почти не зависит от θ (однородность поверхности СГ), причем изостерич. теплота адсорбции I равна 12 *ккал/моль*. Рассчитанная диэлектрич. проницаемость ε равна соответственно $\sim 7{,}5$; 7,0 и 6,3 при 10, 100 и 200°, т. е. выше, чем ε кварца (4,6 при 15°), что объясняется влиянием остатка воды в СГ. Для вычисления P применены ур-ния Кирквуда — Фрелиха, причем плотность адсорбированного в-ва принята равной плотности нормальной жидкости. Найденные значения P меньше, чем у жидкости, но больше, чем у пара, т. е. дипольный момент адсорбированного I больше, чем газообразного. Это объясняется влиянием электрич. поля на поверхности полярного СГ. Незначительная зависимость P от т-ры указывает на ограниченное вращение адсорбированных молекул. З. В.

18926. Эффективная сорбция бинарных смесей насыщенных паров вулканизатами натурального и натрийбутадиенового каучука. Старобинец Г. Л., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 4, 655—657

Изучена избирательная сорбция насыщ. паров большого числа бинарных смесей (БС) органич. жидкостей (главным образом типа р-ритель — нерастворитель каучука (К) вулканизатами натурального и натрийбутадиенового К. Полученные изотермы эффективной сорбции паров относятся к одному из 4 типов. Если знаки сорбционных потенциалов обоих компонентов БС одинаковы, то изотермы имеют S-образную форму, если знаки противоположны,— колоколообразную форму. Величина эффективной сорбции р-рителя тем больше, чем больше положительное значение избыточной свободной энергии образования БС. Кривая равновесия (т. е. кривая: состав БС в фазе полимера — состав жидкой фазы) настолько чувствительна к изменению природы БС, что возможно, наоборот, по степени асимметрии кривой равновесия судить о природе БС. Обнаружена далеко идущая связь между сорбцией р-рителя вулканизатами К и адсорбцией поверхностноактивного компонента на границе БС — воздух. Из анализа этой связи следует, что весьма точной моделью системы полимер — БС служит поверхностный слой такой БС, одним из компонентов которой является гипотетич. жидкость, имеющая поверхностное натяжение, равное поверхностному натяжению К, максимально набухшего в р-рителе, а вторым компонентом — нерастворитель. Состав поверхностного слоя этой гипотетич. системы, рассчитанный с помощью аналогов ур-ний А. А. Жуховицкого, равен составу р-ра в фазе полимера (если поверхностноактивен р-ритель) или равен составу БС в фазе полимера с точностью до индексов компонента (если поверхностноактивен нерастворитель). Г. С.

18927. Сорбция газов полидисперсными поглотителями. Розен А. М., Шевелев Я. В., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 8, 1353—1371

Учет полидисперсности реальных зерен пористых тел приводит к различным кинетич. (зависящим от распределения размеров зерен) закономерностям при растворении газов в поглотителе (П) даже в случае диффузионного режима сорбции. При узких спектрах полидисперсности последняя незначительно сказывается на характере кинетич. кривой (КК). Функцию распределения объема П по размерам его зерен можно рассчитать по заданной КК, обусловленной диффузией в полидисперсном П. Колебания т-ры не искажают форму КК, но изменяют ее масштаб. Сочетание адсорбции на однородной поверхности с растворением может дать зависимости, характерные для адсорбции на неоднородной поверхности. Рассмотрен случай диффузии в полидисперсном П с учетом начальных поверхностных процессов (адсорбции и внедрения), а также рассмотрены кинетич. стадии сорбции и условия, при которых происходит смена поверхностной стадии на диффузионную. Данные по кинетике окисления CO на MnO_2 (Шурмовская Н. А. и др., Ж. физ. химии, 1951, 25, 1306) и кислородному обмену с MnO_2 (РЖХим, 1953, 1475) интерпретированы с точки зре-

ния влияния полидисперсности П. В приложении рассмотрены граничные условия для диффузии при учете поверхностных процессов. Ю. Э.

18928. **Взаимодействие второго и третьего порядка между смесью газов и поверхностью.** Кан, Фриман, Халси (The second and third order interaction of a mixture of gases and a surface. Kwan Takao, Freeman Mark P., Halsey G., D., Jr), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 7, 600—603 (англ.)

В развитие предыдущих работ (РЖХим, 1955, 23387; 1956, 537) тем же методом исследована адсорбция двухкомпонентных газовых смесей на твердом теле. Кажущийся объем сосуда, наполненного адсорбентом, представлен как функция молярной доли компонента в газовой смеси, а также второго и третьего вириальных коэфф. смеси. Вычисление соответствующих констант выполнено, исходя из лондоновского выражения для энергии взаимодействия молекулы с поверхностью твердого тела и сил отталкивания между молекулами, соответствующих модели твердых шаров. Вычисления находятся в удовлетворительном согласии с результатами измерений, проведенных для следующих систем: Ar — Kr — Al_2O_3 (—45,20°); Ar — CH_4— уголь саран (32,37°); Ar — N_2— уголь саран (0°). З. В.

18929. **О связи между энергией взаимодействия и поверхностным потенциалом некоторых пленок.** Миньоле (On the relation between the interaction energy and the surface potential of some films. Mignolet J. C. P.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, 64, № 3-4, 126—143 (англ.; резюме франц.)

Проанализированы новейшие эксперим. данные по дифференциальным теплотам адсорбции Δq водорода на Ni, W и Fe и показано, что эмпирич. ур-ние $\Delta q = eV$ (1), где e — заряд электрона и V — потенциал поверхности, можно объяснить, учитывая не только чисто электростатич., но и квантовомеханич. силы взаимодействия. Небольшая величина элементарных диполей (~0,1 дебая) адсорбированного водорода свидетельствует о наличии ковалентной адсорбционной связи, для образования которой необходимо возбуждение электрона зоны проводимости металла и локализация его на вакантной орбите поверхности. Вследствие этого на поверхности металла возникает двойной слой, энергия E наивысшего занятого уровня убывает, работа выхода φ электрона возрастает и увеличивается энергия возбуждения, необходимая для подобного перехода следующего электрона. Автор предполагает, что уменьшение Δq со степенью заполнения поверхности θ объясняется исключительно понижением исходного энергетич. уровня электронов. Если V пропорционально θ, то из (1) вытекают ур-ния $\Delta Q = eV/2$, где ΔQ — интегральная теплота адсорбции и $\Delta q = 2\Delta Q$ (2). Ур-ние (1) означает, что при образовании адсорбционной пленки водорода на металле E, φ и q изменяются на эквивалентные кол-ва, а анализ (2) показывает, что между адсорбированными атомами существуют силы дальнего действия. См. также РЖХим, 1956, 539, 540. З. В.

18930. **Изучение контактных потенциалов. I. Определение поверхностного потенциала некоторых пленок на вольфраме и ртути с помощью конденсаторного метода и новой формы термоионного метода.** Миньоле (Studies in contact potentials. I. Determination of the surface potential of some films on tungsten and mercury by the condenser method and a new form of the thermionic method. Mignolet J. C. P.), Recueil trav. chim., 1955, 74, № 6, 685—700 (англ.)

Разработана новая форма термоионного метода измерения поверхностного потенциала V. Исследуемую поверхность делают коллектором диода и изучают изменение работы выхода электрона при изменении характера поверхности, снимая кривые зависимости сопротивления диода r от напряжения v. Измерение r, а не силы тока, как в применявшемся ранее методе, позволяет применить значительно более удобный и надежный мостик переменного тока с усилителем и осциллоскопом. Доводят r ячейки до ряда заданных величин (8, 4, 2, 1 ... 0,0312 *Мом*) и определяют v при каждом r. Т-ру эмиттора поддерживают постоянной как в вакууме, так и в газе — в пределах 2000—2200° К. Точность определения V порядка 2% и лимитируется воспроизводимостью пленок. Для пленок WH, WXe, WO, WN, HgXe получены значения V соответственно — 0,48; +1,14; —1,90; —0,50; +0,23 *в*, для W(H, H_2) — смешанной пленки из атомов и молекул водорода на W при 83°K $V = 0,42$ *в*. Обсуждаются возможные причины резкого расхождения полученных автором значений V для пленок WH и WN с величинами, приведенными в работах школы Райдила (Bosworth R. C. L., Rideal E. K., Physica, 1937, 4, 925). По разнице V для поверхностей W и Hg рассчитана работа выхода электрона для W: 4,50 *в* при комнатной т-ре, что соответствует поликристаллич. проволоке. И. С.

18931. **Коэффициент аккомодации гелия на чистой поверхности вольфрама.** Томас, Скофилд (Thermal accommodation coefficient of helium on a bare tungsten surface. Thomas Lloyd B., Schofield E. B.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 5, 861—866 (англ.)

Коэффициент аккомодации гелия на чистой поверхности W, измеренный в интервале т-р от —190 до +30° с помощью сублимированных пленок Al в качестве геттера, равен 0,0151—0,0172, т. е. гораздо меньше опубликованных ранее значений, и в изученном интервале т-р почти не зависит от т-ры. З. В.

18932. **Измерение адсорбции газов в проточных системах.** Шаи, Секей (Gázadszorpciós mérések áramló rendszerekben. Schay Géza, Székely, György), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1954, 4, № 4, 393—407 (венг.)

См. РЖХим, 1955, 51625.

18933. **Теплота смачивания фиброина шелка водой.** Данфорд, Моррисон (The heat of wetting of silk fibroin by water. Dunford H. Brian, Morrison John L.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 5, 904—912 (англ.)

Во вращающемся адиабатич. калориметре при 25° измерены теплоты смачивания q фиброина (I) из обесклеенного японского шелка-сырца. На I предварительно адсорбировались различные кол-ва воды путем последовательной адсорбции паров H_2O или десорбции с более влажного образца. На эвакуированном образце I $q = 15,94 \pm 0,11$ *кал/г* (уд. поверхность S по БЭТ равна 158 $м^2/г$), а на полностью смоченном (S по «абсолютному» методу Гаркинса — Джуры меньше 3,5 $м^2/г$) $q \leq 0,10$ *кал/г*. Из полученных и литературных (изотерма адсорбции паров H_2O на I) данных вычислены интегральные и дифференциальные теплоты, свободные энергии и энтропии адсорбции H_2O на I. Значения дифференциальной энтропии показывают, что первый слой H_2O, повидимому, хемосорбируется, и часть (до 40%) H_2O во втором слое также прочно связывается с I. Теплота набухания I очень мала, так как (в отличие от целлюлозы) при смачивании образцов I, увлажненных путем десорбции, выделяется меньше тепла, чем на образцах, увлажненных путем адсорбции. Поэтому вычисленные термодинамич. функции почти полностью относятся к адсорбционному процессу. З. В.

18934. **Адсорбция поверхностноактивных веществ на поверхности раздела твердого тела и жидкости.**

Муайе (The adsorption of surface-active agents at solid-liquid interfaces. Moilliet J. L.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1955, **38**, № 8, 463—473 (англ.)

Рассмотрена ориентированная адсорбция поверхностноактивных в-в, обладающих лиофильными и лиофобными группами на поверхности раздела твердое тело — жидкость. Этот тип адсорбции автор называет «амфипатической». Адсорбционное ур-ние Гиббса справедливо только при полном равновесии системы Возможно, что при особых условиях на поверхности твердое тело — жидкость могут образоваться очень неустойчивые межфазовые пленки, препятствующие, однако, движению системы к положению равновесия. В таких случаях, которые удобно назвать «псевдоадсорбцией», ур-ние Гиббса не соблюдается количественно. При псевдоадсорбции межфазное натяжение может увеличиться и процесс адсорбции нельзя трактовать термодинамически. Роль псевдоадсорбции разобрана на ряде примеров. Г. С.

18935. Адсорбция на угле из водных растворов жирных кислот: новая интерпретация правила Траубе. Блэкберн, Киплинг (Adsorption on charcoal from aqueous solutions of fatty acids: a further interpretation of Traube's rule. Blackburn A., Kipling J. J.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1493—1497 (англ.)

Во всем интервале конц-ий исследована адсорбция муравьиной (I), уксусной, пропионовой (II) и масляной (III) к-т из водн. р-ров на активированном водяным паром угле (АУ) из скорлупы кокосовых орехов. Измерены также изотермы адсорбции индивидуальных компонентов из паровой фазы (кроме III, для которой не удалось достигнуть равновесия). Показано, что при равных конц-иях адсорбция как H_2O, так и к-т (*ммоль/г*) из паровой фазы уменьшается при переходе от I к II, что авторы объясняют горизонтальной ориентацией молекул к-ты на поверхности АУ. При этом предполагается, что алкильная цепь лежит плашмя на поверхности АУ, а группа COOH (за исключением I, не имеющей подпирающей алкильной группы) расположена перпендикулярно поверхности АУ. Это подтверждается совпадением отношения молярных объемов в жидкой фазе с соотношением площадей, занимаемых молекулами на поверхности АУ (как рассчитанными теор. из предложенной модели, так и вычисленными из результатов адсорбции отдельных компонентов). Таким образом, правило Траубе в данном случае объясняется подобно тому, как его объяснил Ленгмюр в случае адсорбции низших жирных к-т на поверхности раздела воздух — разб. водн. р-р к-ты. Анализ опытных данных показывает, что в адсорбционной фазе (за исключением I) содержатся димерные молекулы H_2O, димерные молекулы к-ты и ди- (а возможно, моно-)-гидратированные молекулы к-ты. В случае I степень ассоциации H_2O лежит между 1 и 2. См. также РЖХим, 1955, 54776. З. В.

18936. Адсорбция углеводородов на непористых углеродных адсорбентах из растворов в метаноле и этаноле. Хансен, Хансен (The adsorption of hydrocarbons from methanol and ethanol solutions by non-porous carbons. Hansen Robert S., Hansen Robert D.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 6, 496—498 (англ.)

Более подробное изложение ранее опубликованных результатов (РЖХим, 1956, 15764). Приведены данные об уд. поверхности сорбентов — графона, сферона-6 и искусственного графита DAG-1 — соответственно 78,7, 114,0 и 102,4 *м²/г*. Методика приготовления адсорбентов (РЖХим, 1955, 3534) и измерения изотерм (РЖХим, 1953, 2895) описаны ранее. Приведены изотермы адсорбции углеводородов (УВ) в зависимости от их активности и от молярной доли в спиртовом р-ре. Показано, что при одинаковой относительной активности (<0,25) адсорбция УВ отвечает ряду додекан > декан > октан, откуда авторы заключают о горизонтальной ориентации молекул УВ на поверхности адсорбентов при малых степенях заполнения. З. В.

18937. Фиксация минерального мышьяка на волосах из водного раствора. Ле-Пентр, Оливье (Fixation sur les cheveux de d'arsenic minéral en solution aqueuse. Le Peintre Marcel, Olivier Henri-René), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 7, 754—756 (франц.)

Исследовано влияние pH и валентности As на механизм его фиксации на волосах. Пропитка волос проводилась в водн. р-рах Na- и K-солей трех- и пятивалентного As в течение 9 дней в интервале pH 3,8—9,6. Прочность связи As — волос проверялась путем последовательного отмывания волос в воде, 5%-ной HCl, спирте и ацетоне. Показано, что As(5+) фиксируется только при pH<5,6, в то время как As(3+) удерживается на волосах в значительных кол-вах, увеличивающихся с возрастанием pH до 9,6. По высказыванной авторами гипотезе адсорбированный на волосах As(3+) восстанавливает связь —S—S— кератина с образованием групп —SH, к которым присоединяются новые кол-ва As(3+). Отмывание к-той удаляет образующийся при этом As(5+), но слабо действует на As(3+), прочно связанный с S. В слабых р-рах As(3+) в присутствии смеси сульфита и гидросульфита наблюдается значительная фиксация As (3000 γ/г), что согласуется с упомянутой выше гипотезой. М. Л.

18938. Исследование влияния растворителей и удельной поверхности сажи на адсорбцию полистирола. Гоголь, Зосимович (Дослідження впливу розчинників та питомої поверхні сажі на адсорбцію полістиролу. Гоголь О. Я., Зосимович Л. Т.), Бюл. наук. студ. конференції 1954 року. Част 2. Львів, Вид-во. ун-ту, 1955, 56—60 (укр.)

Вискозиметрическим методом при 20° исследована равновесная адсорбция полистирола (I) с мол. весом 248600 (определен вискозиметрически) на канальной (II) и печной (III) сажах Дашавского з-да и на «специальной» (IV) саже Ухтинского з-да из 0,1%-ных р-ров I в бензоле, толуоле, ксилоле, хлороформе, метилэтилкетона и бутилацетате. Уд. поверхность S II, III и IV, определенная по адсорбции уксусной к-ты из р-ров в бензоле, равна соответственно 89,1, 9,9 и 220,6 *м²/г*. Показано, что I полностью адсорбируется из всех р-ров на IV. Адсорбционная способность III выше, чем II, несмотря на более высокую S последней, что объясняется, повидимому, структурными особенностями III. З. В.

18939. Применение метода реплик для электронномикроскопического исследования силикагеля и пористого стекла. Леонтьев Е. А., Лукьянович В. М., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 6, 1039—1040

При электрономикроскопич. исследовании структуры силикагеля (I — два крупнопористых образца) и пористого стекла (II) применен метод реплик (в двух вариантах — одноступенчатый коллодиевый и двухступенчатый полистирол-кварцевый, причем для отделения отпечатка от образца последний растирался во фтористоводородной к-те). Приведена последовательность операций и механизм образования изображений для случая тела, состоящего из сферич. частиц. Прямым фотографированием показано, что скелет I состоит из слипшихся частиц округлой формы, а поры I — это промежутки между частицами. И частицы и поры I имеют размеры порядка 100А. В случае II наблюдается

совсем иная губчатая структура, причем вся масса II пронизана порами с размерами от сотых до десятых долей μ, а стенки этих пор, если учесть результаты адсорбционных измерений, повидимому, пронизаны более мелкими порами, не обнаруживаемыми при помощи электронного микроскопа. З. В.

18940. **Получение чистого гидроксилапатита для адсорбционных целей. Гаек, Штадльман** (Darstellung von reinem Hydroxylapatit für Adsorptionszwecke. H a y e k E., S t a d l m a n n W.), Angew. Chemie, 1955, 67, № 12, 327 (нем.)

Предложен новый метод получения гидроксилапатита ($Ca_5(PO_4)_3OH$) (I) при pH 12, позволяющий получать продукт с возможно более близким к стехиометрич. составом и максим. уд. поверхностью, что важно для адсорбционных применений I в сахарной пром-сти вместо костяной золы. З. В.

18941. **Получение гидрофильных сорбентов разных структурных типов для хроматографии. Неймарк И. Е.**, Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1955, 6, 77—86

На основании литературных и собственных результатов описан механизм формирования пористой структуры стекловидных и меловидных силикагелей (С), позволяющий рационально подбирать С для хроматографич. целей и заключающийся в основном в следующем: характер пористости сухого С определяется в процессе сушки С конкурирующим взаимодействием двух факторов — капиллярного давления, зависящего главным образом от поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости, и прочности скелета С, зависящей от гидрофильности частиц гидрогеля. Для подтверждения этой точки зрения приведены опытные изотермы адсорбции CH_3OH на мелко- и крупнопористых С и на специально приготовленном С с эластичным скелетом (см. также РЖХим, 1953, 2897). З. В.

18942. **Газо-жидкостная хроматография. Джеймс** (Gas-liquid chromatography. J a m e s A. T.), Chem. Age, 1955, 73, № 1890, 733—736 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 48631, 48632.

18943. **Применение распределительной газо-жидкостной хроматографии к проблемам химической кинетики. Каллир, Цветанович** (The application of gas-liquid partition chromatography to problems in chemical kinetics. C a l l e a r A. B., C v e t a n o v i c R. J.), Canad. J. Chem. 1955, 33, № 7, 1256—1267 (англ.)

Описана усовершенствованная методика и аппаратура для газо-жидкостной хроматографии на колонках с целитом 545 или стеклянными шариками (+270 меш), пропитанными динонил-фталятом или глицерином (РЖХим, 1955, 16522). Смесь жидких анализируемых в-в испаряется в токе H_2, а, по выходе из колонки, колич. регистрация фракций производится путем измерения теплопроводности газа. Отбор проб производится в ловушках, охлаждаемых жидким азотом. Описано применение метода для колич. анализа продуктов р-ции атомарного кислорода с этиленом и с ацетальдегидом, а также р-ции разложения окиси этилена в смеси с этиленом. С помощью масс-спектрографа, в отобранных фракциях идентифицированы ацетальдегид, пропионовый и масляный альдегиды. Констатирована линейная зависимость высоты пиков полос от кол-ва в-ва, что значительно упрощает колич. анализ. Метод дает возможность легко анализировать состав очень малых образцов реакционных смесей, напр. при изучении кинетики и механизма фотохим. р-ций. Наблюдаемая иногда необратимость сорбции компонентов может быть устранена повышением т-ры колонок. В. А.

18944. **Влияние температуры на распределительную газофазную хроматографию. Хор, Пернелл** (Temperature effect in gas phase partition chromatography. H o a r e M. R., P u r n e l l J. H.), Research, 1955, 8, № 8, S41—S42 (англ.)

Для нормальных C_5H_{12}, C_6H_{14} и C_7H_{16}, а также для $CHCl_3$ и CCl_4 при хроматографировании их паров в токе азота на целитовых колонках с парафиновым маслом в качестве неподвижного р-рителя, установлена линейная зависимость между логарифмом «удерживаемого объема» V'_r и упругостью пара p в пределах 20—110°, согласно ур-нию: $\lg V'_r = -a \lg p + \text{const}$, где $V'_r = V_{r_0}(1 + \alpha t)$, V_{r_0} — удерживаемый объем, приведенный к стандартным условиям т-ры и давления, с поправкой на мертвый объем колонки, α — температурный коэфф. расширения неподвижного р-рителя, t — т-ра элюирования. Каждый гомологич. ряд обладает своим значением коэфф. наклона a. Установлена также линейная зависимость $\lg V'_r$ от $1/T$ для тех же парафинов. Найдено, что при т-рах кипения все эти углеводороды имеют одинаковое значение V'_r. Зная, таким образом, V'_r одного члена гомологич. ряда при двух т-рах, можно предсказать значение V'_r любого другого члена ряда при любой т-ре по таблице упругости его пара. Достаточно только двух опытов элюирования для определения миним. длины колонки и оптимальной т-ры, обеспечивающих успешность разделения смеси гомологов. Аналогичным способом могут быть идентифицированы неизвестные в-ва и определены т-ры кипения. Кроме того, можно определить скрытые теплоты испарения и теплоты растворения, без необходимости предварительной очистки материалов, так как смеси сами разделяются в ходе опыта. В. А.

18945. **Основной закон хроматографии, классификация видов хроматографии и способов хроматографического разделения. Рачинский В. В.**, Тр. Комисс. по аналит. химии АН СССР, 1955, 6, 21—29

Автор формулирует основной закон хроматографии (X), в следующем виде: любая жидкая или газообразная смесь разделяется при движении через слой сорбента, если существуют различия в сорбционном взаимодействии между компонентами смеси и сорбентом. В соответствии с тремя видами взаимодействия существует три типа X: молекулярная, полярная и гомеополярная. Молекулярная X подразделяется на адсорбционную и распределительную, полярная — на осадочную и ионообменную. Гомеополярная X основана на хим. взаимодействии разделяемых в-в с в-вом колонки. А. К.

18946. **К теории хроматографии неорганических веществ на бумаге. I. Хлориды щелочных и щелочноземельных металлов. Вавpух, Гейтманек** (Přispčvek k teorii papírové chromatografie anorganických látek I. Chloridy alkalických kovů a alkalickych zemin. V a v r u c h I v a n, H e j t m á n e k M i l o š), Chem. listy, 1955, 49, № 2, 200—211 (чеш.)

Изучено хроматографич. разделение на бумаге хлоридов Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} и Mn^{2+} и с использованием в качестве р-рителей (Р) метилового (I), этилового (II), пропилового (III), *н*-бутилового (IV), *н*-амилового (V) спиртов, воды (VI), ацетона (VII), пиридина (VIII) и бензола (IX). Окрашивание хроматограмм производилось 0,5 н. $AgNO_3$. Образующийся AgCl становился видимым либо после освещения, либо после обработки флуоресценном. Изучение адсорбционной способности бумаги по отношению к указанным в-вам производилось кондуктометрич. методом. Зависимость измеренных значений R_F от природы

катиона и Р свидетельствует о возрастании R_F с ростом растворимости соли в данном Р. R_F увеличивается также с увеличением длительности хроматографирования и не зависит от конц-ии р-ра соли. Высота содержащего соль слоя h возрастает с ростом как времени хроматографирования t, так и конц-ии р-ра c. Последняя зависимость для KCl, NaCl и LiCl выражается эмпирич. ф-лой $h = kc^n$ (k и n — постоянные). Значения n близки к 0,5, k возрастает от KCl к LiCl. Это обстоятельство может быть использовано для полуколичеств. разделения Li^+, Na^+ и K^+. Выбрав в качестве модели для адсорбента систему капилляров с одинаковыми радиусами, авторы вывели ф-лу $h = 0,5(B^2t^2+4At)^{1/2} - Bt \approx (At)^{1/2} - 0,5Bt$ (постоянные A и B зависят от природы соли и Р), расчеты по которой хорошо согласуются с опытными данными. По возрастанию скорости перемещения по бумаге Р располагаются в ряд **VII > IX > VI > VIII > I > II > III > IV > V.**

В. С.

18947. Применение для хроматографических целей бумаги из стеклянных волокон, пропитанной кремневой кислотой. Диккерт, Рейзер (Glass-fiber paper impregnated with silicic acid as a new chromatographic tool. Dieckert Julius W., Reiser Raymond), Science, 1954, **120**, № 3121, 678 (англ.)

Тонкая фильтровальная бумага из стеклянных волокон (БСВ), пропитанная кремневой к-той, может быть использована для разделения глицеридов, стеринов и жирных к-т. Обычная фильтровальная бумага разрушается при обработке ее реактивами, используемыми для открытия глицеридов и стеринов. При использовании в качестве подвижного р-рителя изооктана, содержащего 2% эфира, на БСВ, пропитанной кремнекислотой, было получено четкое разделение моно- (I), ди- (II) и трипальмитина (III), а также холестерина (IV) и ацетата холестерина (V). Найдены следующие величины R_f: **I** 0,05; **II** 0,27; **IV** 0,41; **III** 0,79; **V** 1,0. Пятна стеринов окрашивали опрыскиванием одной стороны БСВ реактивом Либермана — Бурхарда с последующим нагреванием в электрич. печи. Все другие органич. соединения обнаруживались опрыскиванием другой стороны БСВ хромовой смесью и нагреванием.

Т. П.

18948. «Зональный» электрофорез на инертных носителях. Мюнье (L'électrophorèse en zones sur support inerte. Munier Roger), Chim. analyt., 1955, **37**, № 8, 253—263; № 9, 283—300; № 10, 340—346 (франц.)

Обзор по электрофорезу с полным разделением смеси на отдельные зоны (в отличие от тизелиусовского фронтального электрофореза). Библ. 276 назв. Н. Ф.

18949. Успехи в электрохимическом исследовании ионообменных смол и мембран. Кришнасвами (Progress in the electrochemical studies of ion-exchange resins and membranes. Krishnaswamy N.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **A14**, № 5, 235—240 (англ.)

Обзор. Библ. 57 назв. Н. Ф.

18950. Об ионообменных мембранах. Энари (Ioninyaihtomembraaneista. Enari Tor-Magnus), Suomen kem., 1955, **28**, № 7-8, 204—211 (фин.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 11 назв. М. Т.

18951. Деионизация с помощью синтетических ионообменников и применение последних для очистки и приготовления коллоидных растворов. Строкки (Alcune considerazioni sul processo di deionizzazione mediante scambiatori sintetici. Applicazioni alla purificazione e preparazione di soluzioni colloidali. Strocchi Paolo M.), Ann. chimica, 1954, **44**, № 5—6, 348—355 (итал.)

Ионообменные смолы применены для очистки колл. р-ров жидкого стекла, желатины, альбумина, белковых гидролизатов, а также для фракционирования экстрактов железа. Содержание золы в альбумине снижается при этом с 4,28 до 0,0003%, а в желатине с 1,20 до 0,001%. Уд. проводимость р-ра альбумина также уменьшается от $1,77 \cdot 10^{-3}$ до $9,8 \cdot 10^{-6}$ $ом^{-1}см^{-1}$.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 3614. H. A. Frediani.

18952 Д. Определение вероятности перехода и истинной адсорбции из опытов в потоке при малом давлении. Теггерс (Übergangswahrscheinlichkeit und echte Adsorption ermittelt aus Strömungsversuchen bei kleinem Druck. Teggers Hans. Diss., Naturwiss.- math. F., Heidelberg, 1953). Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 5, 365 (нем.)

18953 Д. Адсорбция и десорбция на активном железном порошке. Форкер (Ein Beitrag zum Adsorptions-und Desorptionsverhalten von aktiver Eisenpulvern. Forker Wolfgang. Diss., Techn. H., Dresden, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **B**, № 19, 1584 (нем.)

18954 Д. Новые электрофоретические методы анализа и разделения. Ханниг (Neue elektrophoretische Analysen- und Trennmethoden. Hannig Kurt. Diss., Techn. H., Darmstadt, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **B**, № 19, 1585 (нем.)

См. также: Адсорбция 18593, 18814, 18819, 19438, 19693, 20169. Поверхн. натяжение 18764—18766. Исслед. поверхностей 18557, 18584, 18820, 19686, 19687. Хроматография 19484, 19513, 19546, 19547, 19577, 19608, 19614, 19694—19699; 6266—6282Бх. Ионный обмен 18708, 19485, 19486, 19535, 19569, 20140, 20173—20176; 6277Бх. Электрофорез 6283—6292Бх

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

18955. Об оседании порошков в жидкостях. Вольф (Über die Sedimentation von Pulvern in Flüssigkeiten. Wolf K. L.), Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 10, 377—387 (нем.)

Обзор. Библ. 10 назв. Н. Ф.

18956. Формальная теория диффузии и ее связь с самодиффузией, седиментационным равновесием и вязкостью. Ламм (The formal theory of diffusion, and its relation to selfdiffusion, sedimentation equilibrium, and viscosity. Lamm Ole), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 7, 1120—1128 (англ.)

Обсуждаются следствия обобщения основного ур-ния диффузии (Д) применительно к проблеме самодиффузии (СД) в бинарных смесях. Бинарная система рассматривается при этом, как тройная, с двумя идентичными, по-разному «помеченными» (радиоактивной или какой-либо другой меткой) компонентами, СД которых измеряется в присутствии постоянной конц-ии добавочного 3-го компонента. Этот третий компонент таким же образом «подразделяется» на два меченых, так что в итоге рассматриваются два процесса СД на фоне обычной («химической») Д. В результате получены неравенства, показывающие, что СД протекает медленнее, нежели исправленная на концентрационные эффекты «хим.» Д в р-ре того же состава. Это связано с тем, что коэфф. СД определяется не только коэфф. трения между компонентами разного сорта, но также и трением между одноименными молекулами, тогда как при рассмотрении «хим.» Д в расчет принимается только «взаимный» коэфф. трения между разноимен-

ными компонентами. Далее показано, что концепция полного переноса массы, согласно Хартли и Кранку (Hartley G. S., Crantk. J., Trans. Faraday Soc., 1949, 45, 801) не вносит каких-либо модификаций в обобщенную теорию. При обсуждении применимости 1-го закона Фика рассматривается Д i компонентов, произвольным образом смешанных друг с другом. Этот процесс однозначным образом описывается путем задания сил K_i обусловленных полем хим. потенциала и действующих на компонент i. При подстановке K_i в условия стационарности движения компонентов, получается i независимых ур-ний для скоростей или потоков компонентов. Каждое из этих ур-ний представляет собой обобщенный 1-ый закон Фика, который таким образом выводится из формальной теории, а не вводится в нее априорно. Далее показано наличие аналогии между обобщенным (формальным) ур-нием Д и ур-нием седиментационного равновесия для 2-компонентных систем. Поскольку второе из этих ур-ний является термодинамически точным, автор рассматривает эту аналогию, как дополнительное подтверждение правильности допущений, лежащих в основе теории Д.
С. Ф.

18957. **Седиментация и вязкость дезоксирибонуклеиновой кислоты.** **О т** (Sédimentation et viscosité de l'acide désoxyribonicléique. O t h A.), Bull. Soc. Chim. belges, 1955, 64, № 7—8, 484—488 (франц.)

Определены константа седиментации s_0 и характеристич. вязкость $[\eta]$ образца дезоксирибонуклеиновой к-ты (I) из бычьей зобной железы. Седиментационные коэфф. s в 0,2 н. р-ре NaCl при pH 6,5 измерялись при конц-ии I $c = 0{,}126—0{,}0063$ *г*, в 100 *мл* на спинко-ультрацентрифуге со·спец. ротором, позволяющим втрое увеличить оптич. длину пути через исследуемый р-р. Экстраполяцией кривой $(1/s,\ c)$ к $c = 0$ найдено $s_0 = 29{,}4$ ед. Сведберга. Для характеристич. вязкости р-ров I при градиенте скорости, стремящемся к нулю, найдено значение $[\eta] = 62{,}0$. Комбинация его со значением $s_0 = 29{,}4$ в предположении, что молекулы I — жесткие стержневидные частицы, дает мол. вес $M = 5{,}75 \cdot 10^6$, длину частиц $L = 12\,000$ А и поперечник $2r = 23{,}6$ А. В предположении, что молекулы I имеют конфигурацию статистич. клубка, $M = 13{,}3 \cdot 10^6$ и среднеквадратичное расстояние между концами клубка 7300 А. То обстоятельство, что приведенная вязкость сильно зависит от градиента скорости, а также жидкость цепочек I, установленная из рентгенографич. данных, заставляют думать, что первая из двух указанных структур ближе соответствует действительности. Быстрое размазывание седиментационных диаграмм при $c \leqslant 0{,}02\%$ свидетельствует о значительной полидисперсности I.
С. Ф.

18958. **Исследование седиментации глинистых минералов. Сообщение 1. Влияние алгината Na на скорость оседания.** **О я м а, У с у и** (粘土の沈降に關する研究 （第1報）沈降速度に及ぼすアルギン酸ソーダの影響. 大山正, 臼井進之助）, 日本鑛業會誌, Нихон когё кайси, J. Mining Inst. Japan, 1955, 71, № 806, 415—420 (япон.; рез. англ.)

Для выяснения механизма ускорения оседания суспензий (С) глинистых минералов в присутствии алгината Na (I) изучены: действие неорганич. солей (одних или в смеси с I) на скорость оседания и ζ-потенциал С, влияние степени полимеризации I на его коагулирующую способность и коагуляция С под действием других высокополимеров. Сделан вывод, что флоккуляция С под действием I вызвана не нейтр-цией поверхностных зарядов на минер. частицах, а образованием между частицами С мостиков из молекул I, являющегося волокнистым колл. электролитом.
Н. Ф.

18959. **О вязкости и упругости бумажной массы,** **Ш а й д у р о в Г. Ф.**, Коллоид. ж., 1955, 17, № 5, 397—402

В работе экспериментально исследованы реологич. свойства бумажной массы (БМ) с помощью эластовискозиметра с коаксиальными цилиндрами (радиусом 14,95 и 28,40 *мм*). Перед опытами БМ тщательно перемешивалась, а опыты проводились как можно быстрее, чтобы БМ не успевала осесть. Исследовались вязкостные свойства БМ для печатной бумаги при конц-иях 0,6, 0,8, 1,04 и 1,2% и упруго-пластические свойства при конц-ии 1,04% и т-ре 19,2—19,6°. Установлено, что БМ является аномально-вязкой жидкостью, причем аномалия вязкости растет с увеличением конц-ии. Упруго-пластические свойства исследовались по изменению величины относительной деформации в функции времени при мгновенном приложении и снятии нагрузок. Установлена реологич. структурная модель БМ, являющаяся комбинацией моделей Максвелла и Кельвина. Мгновенная упругая деформация, как показали опыты, подчиняется закону Гука и объясняется упругими деформациями волокон БМ. Затем развивается вязко-упругая деформация вследствие перемещения жидкой фазы в каркасе из частиц. Одновременно возникает необратимое течение БМ; коэффициент вязкости η_1, характеризующий это течение, уменьшается с ростом градиента скорости вплоть до значения η_∞, соответствующего полностью разрушенной структуре при полной ориентации частиц в потоке. η_∞ на три порядка величины меньше η_1. У БМ исследованных конц-ий не обнаружено существования предельного напряжения сдвига.
Н. Т.

18960. **Замечания к сообщениям XII, XVI и XVII серии статей по «Структурной механике реономных систем» Швабена и Умштеттера.** **К о х а н о в с к и й** (Bemerkungen zu den Folgen XII, XVI und XVII der Aufsatzreihe «Strukturmechanik rheonomer Systeme» von R. Schwaben und H. Umstätter — Berlin. K o c h a n o w s k y W.), Kolloid-Z., 1955, 142, № 1, 32—38 (нем.)

Указывается на математические ошибки и неясности в работах Швабена и Умштеттера (Kolloid-Z., 1948, 110, 153; 1950, 118, 38; 1951, 122, 134).
Н. Ф.

18961. **Возражения на замечания Кохановского.** **У м ш т е т т е р, Ш в а б е н** (Entgegnung zu den vorstehenden Bemerkungen von Herrn W. Kochanowsky. U m s t ä t t e r H., S c h w a b e n R.), Kolloid-Z., 1955, 142, № 1, 38—44 (нем.)

18962. **Изучение вязкости тяжелых суспензий.** **В а д а, Х и р а н о, Х о м м а** (懸濁重液と粘度の研究. 和田正美, 平野仁士, 本間寅二郎）, 日本鑛業會誌, Нихон когё кайси, J. Mining, Inst. Japan, 1955, 71, № 802, 173—179 (япон.; рез. англ.)

Из измерений вязкости конц. суспензий (С) медного шлака, магнетита, железистого песка и пр. на видоизмененном авторами консистометре Де Ванея и Шелтона (De Vaney F. D., Shelton S. M., U. S. Bur. Mines. R. I. 1940, № 3469) выведено следующее эмпирич. выражение для вязкости конц. С, текущих через капиллярную трубку: $\eta = \eta_w \{1 + K[\delta - 1 + p(\sigma/D)^k]C + q e^{n_1 \delta} (\sigma/D)^{n_2} [\delta - 1 + (\sigma/D)]^n C^n\}$, где η_w — вязкость воды; C — объемная конц-ия С, δ — уд. вес и σ — средний диаметр частиц; D — диаметр капилляра; K, p, k, q, n_1, n_2 и n — константы. Эта ф-ла неприменима к полидисперсным С и к С, содержащим смесь нескольких порошкообразных материалов.
Н. Ф.

18963. **Природа сил взаимодействия между частицами в суспензиях стеклянных шариков в органических жидкостях.** **Х а у, Б е н т о н, П а д д и н г-**

тон (The nature of the interaction forces between particles in suspensions of glass spheres in organic liquid media. Howe P. G., Benton D. P., Puddington I. E.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 7, 1189—1196 (англ.)

В продолжение опубликованной ранее (РЖХим, 1955, 3563) работы измерен седиментационный объем V и предельное напряжение сдвига F в суспензиях (С) из стеклянных шариков со средним диам. 41 μ и медных шариков 100—200 меш в толуоле, $CHCl_3$, CH_3OH и H_2O. При переворачивании трубки с С из стеклянных шариков в безводн. толуоле и $CHCl_3$ образуются агрегаты (А) и V достигает 2 *мл/г*. Устойчивость А связана, по мнению авторов, с взаимодействием электростатич. зарядов, которые возникают на поверхности шариков при трении о среду. При комнатной т-ре А разрушаются быстро, при —60° в течение 6 час. разрушение незаметно. Стеклянные шарики в вакууме и в метиловом спирте и медные в толуоле не образуют А, так как в этих случаях возникновение локализованных зарядов на поверхности невозможно. Минимальный V для стеклянных шариков (после разрушения А) во всех случаях равен 0,67 *мл/г*, что соответствует модели с 9 точками соприкосновения на каждый шар. Электростатич. взаимодействие между стеклянными шариками сильно уменьшается, если толуол содержит 0,28% воды; при этом шероховатая поверхность шарика с выступами порядка 100А полностью покрывается адсорбированным слоем H_2O. Большие значения V и F для С во влажном толуоле объясняются образованием «перемычек» между частицами. Исходя из геометрич. соображений, авторы показали, что в согласии с опытом F должно быть обратно пропорционально радиусу частиц. И. С.

18964. Вывод нового выражения, связывающего поверхностную электропроводность с истинным и кажущимся дзета-потенциалом частиц, образующих диафрагму. Гхош (Derivation of a new expression connecting surface conductivity with the true and apparent zeta potentials of particles forming a diaphragm. Ghosh B. N.), J. Indian Chem. Soc., 1955, 32, № 2, 69—71 (англ.)

Рассматривая электроосмос через диафрагму, состоящую из сферич. частиц с радиусом r, автор выводит ур-ние, связывающее истинный дзета-потенциал ζ и кажущийся ζ_a (расчитанный по ур-нию Смолуховского): $\zeta/\zeta_a = 1 + 3p\lambda/raS$ (1), где p — число зарядов на единицу поверхности пор, $p\lambda$ — уд. поверхностная электропроводность, a — отношение объема жидкой фазы к объему твердой фазы в диафрагме, S — уд. электропроводность в массе жидкости. Для диафрагмы, состоящей из цилиндрич. частиц с радиусом r, в ур-нии (1) следует взять коэфф. 2 вместо 3. Предложенное ранее (РЖХим, 1955, 25932) ур-ние $\zeta/\zeta_a = 1 + (\alpha/S)(K_p - S)$, где K_p — уд. электропроводность жидкости в порах и α — коэфф. зависящий от плотности упаковки, может быть получено из ур-ния (1). При этом $\alpha = 3d/2ra$, где d — средний радиус пор. Следствием ур-ния (1) является также обнаруженная рядом исследователей линейная зависимость между $1/\zeta_a$, с одной стороны, и $1/r$ и $1/S$, с другой. И. С.

18965. Экспериментальная проверка теории Овербека и Вейги. Рютгерс, Янссен (Experimental test of Overbeek and Wijga's theory. Rutgers A. J., Janssen R.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 6, 830—832 (англ.)

Измерены потенциалы течения водн. р-ров KCl и $AgNO_3$ и р-ра KJ в CH_3OH через систему из двух последовательно соединенных стеклянных капилляров разного диаметра и через набивку из стеклянного порошка. Результаты подтверждают теорию Овербека и Вейги (Overbeek, Wijga, Recueil trav. chim., 1946, 65, 556) как для случая большой поверхностной электропроводности (водн. р-ры), так и для р-ров в CH_3OH, в которых поверхностная электропроводность незначительна. И. С.

18966. Получение и оптические свойства монодисперсных гидрозолей иодата свинца. Герак, Герак, Тежак, Кратохвил (A note on the preparation and optical properties of monodispersed lead iodate hydrosols. Herak M. J., (Mrs) Herak M. M., Težak B., Kratohvil J.), Arhiv kemiju, 1955, 27, № 2, 117—119 (англ.)

Монодисперсный гидрозоль $Pb(JO_3)_2$ с радиусом частиц ~800 $m\mu$ получен медленным приливанием р-ра KJO_3 к равному объему $Pb(NO_3)_2$ (конц-ии р-ров 0,001—0,003 н.). В золе наблюдаются (под определенными углами к падающему белому лучу) блестящие цветные полосы, так называемые спектры Тиндалля высших порядков. Интенсивность рассеянного под разными углами света I была измерена при двух длинах волн 436 и 366 $m\mu$ (соответственно I_{436} и I_{366}); полученный график отношения $I_{436} : I_{366}$ в функции угла рассеяния согласуется с теорией Ми. Золь мало устойчив и обычно начинает осаждаться через 15 мин. Добавлением 0,1—1% желатины получен весьма устойчивый, хотя и не вполне монодисперсный золь, дающий спектры Тиндалля еще в течение 30 дней. Фильтрование через обычный бумажный фильтр также приводит к стабилизации золя; однако объяснения этому пока не найдено. Авторы отмечают, что спектры Тиндалля наблюдаются также в гидрозолях иодатов серебра и лантана. И. Г.

18967. Оптические свойства коллоидных растворов красителей. Савостьянова М. В., Изв. АН СССР, сер. физ., 1953, 17, № 6, 747—755

Спектральный ход коэфф. ослабления света K в колл. р-рах красителей рассчитан на основании ф-л оптики колл. золей металлов. Сопоставление с кривыми, полученными на основе теории Ми (для систем фуксин — бензол и Au — H_2O), показывает, что такой способ расчета в случае сильно поглощающих красителей (т. е. близких по оптич. свойствам к металлам) вполне оправдан. Зависимость K от длины световой волны λ можно представить в виде сравнительно простого ряда, члены которого суть функции комплексного показателя преломления частиц красителя и их диаметра $2a$. Вид этих функций таков, что начиная с некоторого $a \ll \lambda$ («мельчайшие» частицы) всякая зависимость K от размеров исчезает. Поэтому спектральный ход K определяется в основном показателем поглощения красителя $\varkappa$. При увеличении a сначала происходит некоторое повышение кривых с незначительным смещением максимума в сторону более длинных волн; дальнейшее увеличение размеров сопровождается уже значительным смещением максимума с одновременным понижением и размазыванием кривых (K, λ). Полидисперсность также приводит к размазыванию кривых. В целом зависимость положения максимума K от величины частиц выражена в рассматриваемом случае значительно слабее, чем в золях металлов, а под понятие «мельчайшего» коллоида подходят сравнительно большие частицы (для фуксина до $2a = 20$ $m\mu$). Так как рассеяние в области мельчайших частиц исчезающе мало, колл. р-ры частиц таких размеров кажутся оптически пустыми. Положения максимумов $K(\lambda)$ и $\varkappa(\lambda)$ весьма близки (при том в тем большей степени, чем меньше $\varkappa$ красителя), а цвет таких р-ров близок к цвету твердых пленок. Между теоретич. и эксперим. кривыми для золей фуксина в бензоле при различных конц-иях имеется удовлетворительное согласие. С. Ф.

18968. **Релаксация напряжения, двулучепреломление и структура желатиновых и других полимерных гелей.** Тобольский (Stress relaxation, birefringence and the structure of gelatin and other polymeric gels. Tobolsky Arthur V.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 6, 575 (англ.)

На основе литературного материала, включая собственные данные автора, обсуждены некоторые вопросы структуры гелей поликристаллич. полимеров. Роль поперечных связей в таких гелях играют кристаллич. участки. То обстоятельство, что очень часто релаксация напряжения в подобных системах при постоянных удлинениях и т-рах весьма замедлена, а изменения в двулучепреломлении малы, позволяет заключить, что кристаллиты (К), образующие поперечные связи, весьма стабильны. Повышение т-ры приводит лишь к понижению модуля упругости (часть К плавится), но не влияет на относительную скорость затухания напряжений. Не менее часто затухание напряжений сопровождается резким увеличением двулучепреломления и иногда дополнительным удлинением образца. Механизм релаксации связан при этом с ростом новых или ориентацией уже возникших К. В гелях аморфных линейных полимеров ничего подобного не наблюдается, и затухание напряжений происходит одновременно с ослаблением двулучепреломления. В этой связи критикуется работа Ферри и др. (Ferry J. D. и др., J. Phys. Chem., 1951, 55, 1387), в которой механизм релаксации напряжений в растянутых гелях желатины авторы сводят к разрыву и замыканию временных поперечных связей между коллагеновыми цепями. По крайней мере частично релаксация напряжения в этих гелях должна обусловливаться ростом и ориентацией К: на это указывает сохранение остаточного двулучепреломления даже при полном затухании напряжений. С. Ф.

18969. **Изменение физико-химических свойств агаровых студней в присутствии добавок спирта.** Руди, Морозов (Зміна фізико-хімічних властивостей агарових драглів в присутності спиртових добавок. Руді В. П., Морозов О. О.) Наук. зап. Чернівецьк. ун-ту, 1955, 11, 21—37 (укр.; рез. русс.)

Установлено, что вызванное малыми добавками изопропилового, бутилового и амилового спиртов повышение гидратации макромолекул агара приводит к увеличению растворимости, ослаблению прочности сетки студня и возрастанию коэфф. избирательного смачивания студня водой в неполярной среде. Уменьшение предельного набухания в присутствии добавок спирта во внешней среде связано с осмотич. эффектом. Дана колич. характеристика взаимодействия спиртов с агаром. На основании эксперим. данных высказано предположение, что взаимодействие спиртов с агаром происходит по месту расположения неполярных участков их молекул. В. Р.

18970. **Ионотропные гели полиуроновых кислот. К замечаниям Г. Схюра.** Тиле, Андерсен (Ionotrope Gele von Polyuronsäuren. Zu den Bemerkungen von G. Schuur (Delft). Thiele Heinrich, Andersen Geert), Kolloid-Z., 1955, 143, № 2, 105 (нем.)

Возражения на замечания Схюра (РЖХим, 1956, 12598). Н. Ф.

18971. **Фильтрация, диффузия и молекулярное просеивание через пористые целлюлозные мембраны.** Ренкин (Filtration, diffusion, and molecular sieving through porous cellulose membranes. Renkin Eugene M.), J. Gen. Physiol., 1954, 38, № 2, 225—243 (англ.)

Исследованы процессы диффузии и фильтрации ряда молекул различных размеров (вода, мочевина, глюкоза, антипирин, сахароза, рафиноза и гемоглобин), меченных тритием, в водн. р-рах через пористые целлюлозные мембраны трех различных степеней пористости. Эксперим. результаты находятся в хорошем согласии с предсказаниями теории пористых перепонок Паппенхеймера (РЖБиол, 1954, 5891): ур-ния этой теории правильно связывают пределы молекулярной диффузии с величиной отношения радиусов молекул (a) и пор (r), а область молекулярного просеивания, кроме того, с величиной отношения полного сечения просвета пор (A) к длине диффузионного пути и скоростью фильтрации. По сравнению с прежними методами определения средней величины r (Ferry J. D., Chem. Rev., 1936, 18, 373) метод, основанный на применении изотопных индикаторов и теории Паппенхеймера, является более точным. Выяснены возможные источники ошибок и предложен метод определения величины A по диффузии изотопно-меченной воды. Осмотич. давление р-ров сахарозы и рафинозы, попутно измеренное при изучении их молекулярного просеивания через целлюлозные мембраны, оказалось очень близким к идеальной величине, вычисленной по закону Вант-Гоффа. Результаты работы подтверждают возможность приложения метода Паппенхеймера к исследованию проницаемости капилляров живых тканей. В. А.

18972. **Исследование перемещающихся колец Лизеганга.** Зайлигер Д. О., Коллоид. ж., 1955, 17, № 5, 347—352

Изучено образование перемещающихся колец Лизеганга при р-циях в гелях агар-агара для четырех групп систем: (1) NaOH + Cr + соли Cr^{3+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} или Sn^{2+}; (2) NH_4OH + $CuSO_4$, $NiSO_4$ или $ZnSO_4$; (3) KJ + $Bi(NO_3)_3$ или $Hg(NO_3)_2$; (4) NaCN + соли Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+} или Ag^+. Внутренний электролит, вводимый в гель, и внешний, наслаиваемый на гель в пробирке, образуют осадок, растворяющийся в избытке внешнего электролита. Поверхность кольца, обращенная к диффузионному потоку, растворяется, а проникающий через кольцо внешний электролит снова образует осадок, что и приводит к видимому перемещению кольца. Перемещающиеся кольца образуются лишь при достаточно высокой конц-ии внешнего (а для некоторых систем и внутреннего) электролита. По мере движения кольца внешний электролит разбавляется, и наблюдается переход к обычной картине колец Лизеганга. Движение кольца описывается эмпирич. ф-лой $x = Kt^n$, где x — расстояние, n — постоянная для системы, и K — постоянная, зависящая от соотношения компонентов. Скорость движения кольца экспоненциально уменьшается с увеличением конц-ии внутреннего электролита, возрастает с увеличением конц-ии внешнего электролита и линейно уменьшается с увеличением конц-ии агар-агара. Сила тяжести не влияет на кинетику перемещения кольца: при диффузии внешнего электролита снизу вверх скорость кольца та же. И. С.

18973. **Генератор изодисперсных аэрозолей.** Рапапорт, Вейншток (A generator for homogeneous aerosols. Rapaport E., Weinstock S. E.), Experientia, 1955, 11, № 9, 363—364 (англ.; рез. нем.)

Описан лабораторный генератор изодисперсных аэрозолей с производительностью 3,7—10 *л/мин*, состоящий из распылителя, испарителя и конденсационной колонки. В распылителе (пневматич., с отделением крупных капелек) образуется первичный аэрозоль с наибольшим радиусом частиц 1,2 μ и счетной конц-ией $5.10^4 — 10^6$ в 1 *см*³. Предусмотрена возможность разбавления первичного аэрозоля воздухом. Испарителем служит электрически обогреваемая трубка из стекла пирекс с внутренним диам. 20 *мм* и длиной 25 *см*. Оптимальная т-ра в испарителе для диоктилфталата

180°. Конденсационная колонка — стеклянная трубка длиной 120 *см*, с внутренним диам. 25 *мм*. Первичный аэрозоль полностью испаряется (исчезновение эффекта Тиндаля) и реконденсируется в колонке на оставшихся при испарении ядрах конденсации. В опытах с диоктилфталятом средний радиус частиц составлял ~ 0,57μ при стандартном отклонении 8,5—9,5%. В. Д.

18974. Электронномикроскопическое исследование частиц аэрозоля хлорида натрия, применяемых в аэрозольных генераторах. Лодж, Тафтс (An electron microscope study of sodium chloride particles as used in aerosol generation. Lodge James P., Tufts Barbara J.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 3, 256—262 (англ.)

Аэрозоль получался нагреванием в токе сухого воздуха нихромовой спирали, покрытой слоем NaCl путем многократного погружения в горячий насыщ. р-р соли. Исследовано влияние т-ры и продолжительности нагрева спирали на форму, размер и конц-ию частиц. Показано, что в начале нагревания (в течение 1 часа) образуются частицы куб. формы с размером порядка 1 μ (в отдельных случаях до 3,5 μ). При дальнейшем нагревании при условии абс. сухости воздуха частицы становятся круглыми или овальными и размеры их (в пробах, взятых после 5—7-часового нагревания) не превышают 100—300 A. С увеличением т-ры спирали размер и конц-ия частиц увеличиваются. Отмечено сильное влияние на форму частиц малейших следов влаги. И. Г.

18975. Электронномикроскопическое исследование дымов $CdCl_2$ и $CdBr_2$. Судзуки (Elektronenmikroskopische Untersuchungen am Rauch von $CdCl_2$ und $CdBr_2$. Suzuki Sho), Kolloid-Z., 1955, **143**, № 2, 100—104 (нем.)

Продолжение работы (РЖХим, 1955, 16090). Иногда плоские кристаллики $CdCl_2$ и $CdBr_2$ имеют не шестиугольную, а круглую форму. При сильном и длительном электронном облучении кристаллов они переходят в аморфное состояние, как показывают электронограммы. И. Г.

18976. Ослабление способности частиц иодистого серебра служить зародышами льдинок в атмосфере. Смит, Хефферман, Сили (The decay of ice-nucleating properties of silver iodide in the atmosphere. Smith E. J., Heffernan K. J., Seely B. K.), J. Meteorol., 1955, **12**, № 4, 379—385 (англ.)

В целях проверки литературных данных об уменьшении в аэрозоле (A) AgJ числа зародышей, способных к образованию кристаллов льда при освещении солнечным или УФ-светом, поставлены опыты с одновременным выпуском из одной и той же точки на местности двух A — AgJ и ZnS. Конц-ия ZnS может определяться быстро и непрерывно, и поэтому направление движения и разбавление такого смешанного A могут быть определены гораздо быстрее и точнее, чем в случае одного AgJ. Определение в A AgJ числа частиц, способных служить зародышами льда, производилось в специально охлаждаемой камере, где счетная конц-ия c_1 образующихся кристаллов льда определялась при т-ре —17°. На основе предварительных опытов умножением c_1 на 10 находилась общая конц-ия c_2 частиц AgJ способных к образованию льдинок. Конц-ии обоих A определялись одновременно на глубину до 56 *км* от места выпуска при помощи приборов, установленных на самолете. В A, полученном распылением AgJ в водородном пламени, число зародышей уменьшилось в 10 раз после 8-минутной экспозиции в атмосфере. При применении керосиновой горелки то же имело место через 50 мин. Как указывают авторы, скорость уменьшения числа зародышей не зависела от облачности. И. Г.

18977. Фотографическое исследование распада жидких пленок. Домбровский, Фрейзер (A photographic investigation into the disintegration of liquid sheets. Dombrowski N., Fraser R. P.), Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1954, **A247**, № 924, 101—130 (англ.)

Фотографически исследован процесс образования и распада жидких пленок (П), получаемых при помощи веерообразных форсунок (Ф) или дисковых распылителей. При увеличении вязкости жидкости область распада удаляется от Ф, и величина возмущений на поверхности П, обусловленных давлением воздушного потока, уменьшается. Турбулентность в Ф вызывает возмущения, приводящие к образованию отверстий в П вблизи Ф. Условием распада является равенство глубины возмущений и толщины П. Распад путем образования отверстий в П может вызываться взвешенными несмачиваемыми частицами при достаточной их конц-ии и при размере частиц, равном толщине П. Наиболее устойчивые П образуются при высоком поверхностном натяжении σ, высокой вязкости η и малой плотности ρ жидкости; при этом турбулентность в Ф мала и П распадается благодаря трению о воздух. В малоустойчивых П при малых σ, η и ρ распад происходит вблизи Ф по той же причине. При больших σ и ρ и малой η, когда турбулентность в Ф велика, распад происходит путем образования отверстий в П. Необходимым этапом, предшествующим появлению капель, является образование жидких лент или нитей. При работе дисковых распылителей с малым расходом жидкости П примыкает к окружности диска; развивающиеся возмущения на ведущей кромке П приводят к образованию нитей, которые распадаясь образуют небольшое число почти изодисперсных групп капель. При большом расходе ведущая кромка П выходит за пределы периферии диска, образующиеся нити менее однородны, и спектр размеров капель более широкий. При образовании в П отверстий они равномерно увеличиваются под действием поверхностного натяжения и, наконец, соединяются, образуя длинные нити; последние быстро распадаются на приблизительно одинаковые капли. Участки П неправильной формы, остающиеся после слияния нескольких отверстий, распадаются на капли различных размеров. При большой скорости П малые возмущения быстро возрастают под действием трения о воздух и приводят к образованию отверстий; распад начинается до формирования ведущей кромки. В. Д.

18978 П. Методы приготовления золей неорганических окислов. Маршалл (Methods of making sols of inorganic oxides. Marschall Morris D.) [Monsanto Chemical Co.], Канад. пат. 506315, 5.10.54

Для получения устойчивого почти безводн. органозоля неорганич. окисла к соответствующему гидрозолю добавляют необходимое кол-во пропанола, отделяют выпавшую в осадок неорганич. соль, содержавшуюся в гидрозоле, и отгоняют воду. Затем добавляют органич. р-ритель, т. кип. которого выше, чем т. кип. пропанола, и отгоняют пропанол. Таким путем можно получить колл. р-р SiO_2 в метиловом эфире этиленгликоля и 15%-ные золи SiO_2 в бутилацетате и бутаноле. И. С.

См. также: Структурно-механич. св-ва 19428, 19713. Оптич. св-ва 19429, 19430, 19431. Сальватация коллоид. частиц 18796. Макродисп. системы 20168. Поверхностно-активн. в-ва 20119, 20120. Др. вопр. 19427

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

18979. **Экстракция Zr и Hf различными фторированными β-дикетонами. Хафман, Иддингс, Осборн, Шалимов** (Extraction of zirconium and hafnium with various fluorinated β-diketones. Huffman E. H., Iddings G. M., Osborne R. N., Schalimoff G. V.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 881—883 (англ.)

Изучалась экстракция Zr и Hf при помощи смесей 2-теноилтрифторацетона (I) с C_6H_6, или *о*-$C_6H_4Cl_2$, бензоилтрифторацетона (II) с C_6H_6, изовалероилтрифторацетона (III) с C_6H_6 или *н*-C_6H_{14} из 4*M* $HClO_4$. Для р-ции $M^{4+} + 4HK = MK_4 + 4H^+$, где M = = Zr, Hf; HK — дикетон, найдены следующие значения констант равновесия (в скобках дикетон + р-ритель, первая цифра K_{Zr}, вторая K_{Hf}): (I + C_6H_6) $1,5\pm0,2\cdot10^7$; $5,9\pm1,0\cdot10^5$; (I + *о*-$C_6H_4Cl_2$) $1,2\pm0,4\cdot10^6$; $7,5\pm1,2\cdot10^4$; (II + C_6H_6) $3,0\pm0,8\cdot10^5$; $1,7\pm0,3\cdot10^4$; (III + C_6H_6) $1,4\pm0,2\cdot10^5$; $1,1\pm0,1\cdot10^4$; (III + *н*-C_6H_{14}) $5,2\pm1,0\cdot10^5$; $4,1\pm1,0\cdot10^4$. Использование смеси I с 4-метил-2-пентаноном и 2-нафтоилтрифторацетона с C_6H_6 приводит к выпадению осадка. 1-(3,4-дихлорфенил)-4,4,5,5,6,6,6-гептафторо-1,3-гександион не дает заметного извлечения Zr. Наибольший фактор разделения (K_{Zr}/K_{Hf}), равный 25, был найден для смеси I + C_6H_6. В. Д.

18980. **О модификациях серы. Шенк** (Zur Kenntnis der Schwefelmodifikationen. Schenk Peter W.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 1—3, 1—23 (нем.)

Расширенное изложение опубликованной ранее статьи автора (РЖХим, 1956, 12614). Ю. Т.

18981. **О реакции распределения вольфрама. Бок, Бок** (Über eine Verteilungsreaktion des Wolframs. Bock Rudolf, Bock Eleonore), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 12, 327 (нем.)

Предложен способ увеличения выхода W в органич. фазе при извлечении его эфиром. 0,5 *г* WO_3 сплавляют с 4 *г* смеси Na_2CO_3+ S (1 : 1), сплав растворяют в воде и подкисляют разб. HCl. При встряхивании с эфиром суспензии коричневого сульфида W часть последнего переходит в органич. слой. Условия максим. извлечения W: растворение сплава при нагревании в течение 0,5—1 часа, охлаждение р-ра в течение 1—2 час., добавление эфира, насыщ. H_2S, быстрое подкисление, немедленное встряхивание с последующим добавлением свежего эфира до обесцвечивания р-ра. Этим методом можно извлечь в эфирный слой до 40% W. Авторы отмечают, что приведенная р-ция может служить методом получения очень чистых препаратов W. Я. Р.

18982. **Исследование необычных степеней окисления. Часть I. Новый метод получения окиси двухвалентного серебра. Датта** (Studies in less familiar oxidation states. Part I. Argentic oxide: a new method of preparation. Dutta R. L.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 2, 95—96 (англ.)

При окислении Ag_2O р-ром NaOCl выход AgO увеличивается с ростом конц-ии NaOCl, с повышением т-ры и с увеличением времени взаимодействия, но одновременно идет и некоторое разложение образующейся AgO. Оптимальные условия: растворяют 35—37 *г* NaOH в 50 *мл* воды, охлаждают и получают NaOCl пропусканием через р-р Cl_2. Осадок NaCl отделяют. Растворяют 1 *г* $AgNO_3$ в 10 *мл* воды, добавляют 5—6 *г* NaOH и свежеприготовленный р-р NaOCl. Выдерживают 1 час при 75—80° при энергичном перемешивании, охлаждают, фильтруют и промывают осадок большим кол-вом воды. Отношение содержания «активного» кислорода к общему Ag во влажном осадке составляет 0,944; при высушивании это отношение уменьшается. И. С.

18983. **Образование, свойства и реакции силилфосфина. Фриц** (Bildung, Eigenschaften und Reaktionen des Silylphosphins. Fritz G.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 5—6, 332—345 (нем.)

SiH_3PH_2 (I) получен взаимодействием между SiH_4 и PH_3 при 500°. Путем медленной отгонки продуктов р-ции из ловушки (—80°) с периодич. измерением мол. веса отгоняющихся газов выделен чистый I и измерено давление его пара между —77 и 8,5°. Т. кип. I (по экстраполяции) +12,7°. I растворим в безводн. CH_3OH и нерастворим в ледяной воде. Гидролиз I водн. р-ром щелочи идет с выделением H_2, SiH_4 и PH_3 и выпадением в осадок H_2SiO_3. Автор считает, что первая стадия гидролиза описывается ур-нием: $H_3Si\cdot PH_2 + H_2O \xrightarrow{OH^-} H_3SiOH + PH_3$. Далее H_3SiOH частично диспропорционирует на H_2SiO_3 и SiH_4 и частично подвергается дальнейшему гидролизу. 55—70% Si выделяются в виде H_2SiO_3. Фосфор почти целиком выделяется в виде PH_3. При действии на I разб. HCl выделяются H_2, SiH_4 и PH_3 и выпадает белый осадок, растворяющийся в р-ре щелочи с выделением H_2. Р-ция с HBr проведена путем пропускания HBr-газа через I, охлажденный до —80°. В продуктах р-ции обнаружены PH_4Br и немного H_3SiBr. Предполагаемые ур-ния р-ций: $SiH_3PH_2 + HBr \rightarrow H_3SiBr + PH_3$; $PH_3 + HBr \rightarrow PH_4Br$; $SiH_3PH_2 + PH_4Br \rightarrow H_3SiBr + 2PH_3$. I термически устойчив до 400°, выше 400° он разлагается с образованием H_2, SiH_4, PH_3 и труднолетучего высокомолекулярного соединения Si с P и H, гидролизующегося аналогично I. Взаимодействие I с C_2H_4 в замкнутом объеме при 430° протекает с уменьшением общего давления. Продукты р-ции, летучие при т-рах от —80 до 0°, состоят как из простых кремнийорганич. соединений, так и из фосфорсодержащих. Бо́льшая часть продуктов — труднолетучая при комнатной т-ре жидкость, затвердевающая при —80°. По мнению автора, она состоит из кремнийорганич. соединений, в которых группа PH_2 связана непосредственно с Si. В. Р.

18984. **Получение больших количеств PCl_5 в лаборатории. Паржизек** (Příprava větších množství chloridu fosforečného v laboratoři. Pařízek R.), Chem. Průmysl, 1955, 5, № 8, 349—350 (чеш.)

К 125 *г* красного P добавляют 4,785 *кг* сухого CCl_4 и через охлажденную до 5° смесь пропускают ток Cl_2 (разогрев при этом не должен превышать 70°). После насыщения смесь приобретает яркожелтую окраску. После охлаждения до 5° операцию повторяют до тех пор, пока кол-во непрореагировавшего P не будет превышать 0,5—1 *г*. Через 2—3 часа отделяют кристаллы PCl_5. Последние содержат небольшое кол-во PCl_3, следы $POCl_3$ и 25—40% CCl_4, благодаря которому продукт можно сохранять в течение 5—6 месяцев без особых предосторожностей. Чистый препарат получается при вакуумной перегонке этого продукта. В. С.

18985. **О дегидратации дикальцийфосфата. Булле, Дюпон** (Sur la déshydratation du phosphate bicalcique. Boullé André, Dupont Marcelle), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 8, 860—862 (франц.)

Способ получения $CaHPO_4\cdot2H_2O$ (I) влияет на свойства получаемой соли. Получаемый при осторожном вливании известкового молока или р-ра NH_3 в р-р $CaHPO_4$ осадок I более гомогенен и крупнокристалличен. Состав всех осадков отвечает ф-ле I. Линии порошкограмм идентичны, но распределение интенсивностей различно. Дегидратация препаратов I при прокали-

вании протекает различно, особенно при т-рах $<180°$.
В. И.

18986. **О безводном дикальцийфосфате.** Булле, Дюпон (Sur le phosphate bicalcique anhydre. Boullé André, Dupont Marcelle), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 1, 42—44 (франц.)

Дегидратация $CaHPO_4 \cdot H_2O$ (I) протекает в 2 стадии: при 100—180° и 195—220° (потеря веса 19,8%). Остаток воды выделяется медленно выше 220° с одновременным превращением в пирофосфат. Первая стадия может быть осуществлена длительным нагреванием при 95°. Безводн. I, полученный дегидратацией при 75° в р-ре H_3PO_4, переходит в пирофосфат только при т-ре $>390°$. Порошкограммы безводн. I, полученного в р-ре или продувкой влажным воздухом, отличны от порошкограмм солей, дегидратированных сухим воздухом или в вакууме. При регидратации при 15° первые образцы только адсорбируют воду, а вторые фиксируют 0,66 H_2O на 1 $CaHPO_4$. В. И.

18987. **Изучение влияния времени и температуры на скорость образования кальцийнатрийфосфата.** Блан (Essai de détermination de l'action du temps et de la température sur la formation du phosphate sodicocalcique. Blanc P.), Chim. analyt., 1955, **37**, № 2, 57—59 (франц.)

Скорость р-ции образования $CaNaPO_4$ (I) при прокаливании эквимолярной смеси $Ca_3P_2O_8$ и Na_2CO_3 изучалась, в зависимости от времени и т-ры прокаливания, посредством растворения продуктов р-ции в р-ре цитрата аммония (II). Метод основан на том, что I хорошо растворим в р-ре II (Bull. Soc. chim. France, 1952, **19**, 207), а исходная смесь нерастворима. С повышением т-ры от 755 до 1200° растворимость $[S = 100(P_2O_5$ растворимая : P_2O_5 общая)] I в р-ре II увеличивается с 45,44 до 84, что указывает на возрастание скорости образования I с т-рой. Продолжительность прокаливания свыше 2 час. (при 807—950°), по мнению автора, нецелесообразна вследствие образования крупных кристаллов, труднорастворимых в р-ре II.
Э. Т.

18988. **Получение и свойства дибромида теллура.** Эйнсли, Уотсон (The preparation and properties of tellurium dibromide. Aynsley E. E., Watson R. H.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2603—2606 (англ.)

При пропускании тока сухого CF_3Br над расплавленным Te при 500° с последующей разгонкой полученных продуктов в вакууме образуется $TeBr_2$ (I), представляющий, по мнению авторов, твердый р-р Te в $TeBr_4$. Пары I окрашены при низких т-рах в фиолетовый цвет, а при высоких — в розовый. Т. пл. I 279—281°, т. кип. 340°. Р-р I в эфире или хлороформе неустойчив и разлагается на свету при кипячении или под действием следов H_2O с выделением Te. $TeBr_4$ остается в р-ре. Взаимодействие I с F_2, разб. N_2, приводит к образованию сначала TeF_4, а затем TeF_6. Хлор, действуя на I, выделяет сначала $TeCl_2$, а затем $TeCl_4$. При взаимодействии I с Br протекает экзотермич. р-ция: $TeBr_2 + Br_2 \rightarrow TeBr_4$. Эфирный р-р I реагирует с J_2 с образованием гранатово-красного $TeBr_2J_2$ (т. кип. 420°, т. пл. 323—325°), разлагающегося с выделением J_2 при кипячении. При смешивании эфирного р-ра $TeBr_2J_2$ с C_5H_5N выпадает почти количественно аморфный кремовый осадок состава $TeBr_2J_2 \cdot 2C_5H_5N$ (II), гидролизующийся с образованием теллуристой к-ты, плавящийся с разложением и кипящий с выделением C_5H_5N и J_2. Р-р II в горячей конц. HCl выделяет по охлаждении оранжевые иглообразные кристаллы $(C_5H_5NH)_2TeCl_2Br_2J_2$ (III). II, растворяясь в горячей конц. HBr, образует по охлаждении красные иглы $(C_5H_5NH)_2TeBr_4J_2$ (IV). II, III и IV образуют с HJ $(C_5H_5NH)_2TeJ_6$ более устойчивый, чем II, III, IV. При взаимодействии эфирного р-ра I с C_5H_5N выделяется белый аморфный осадок, постепенно темнеющий вследствие выделения Te и $(C_5H_5N)_2TeBr_4$. Последний, растворяясь в горячей конц. HBr, выделяет по охлаждении красные иглы $(C_5H_5NH)_2TeBr_6$. Пропускание тока NH_3 над I при обычной т-ре сопровождается адсорбцией NH_3. Ток сухого N_2 удаляет из образовавшегося продукта избыток NH_3. Остается черный аморфный порошок состава $TeBr_2 \cdot 2NH_3$, не изменяющийся на воздухе, но легко выделяющий NH_3 при нагревании или под действием NaOH. При промывании I избытком жидкого NH_3 на стеклянном фильтре в эвакуированном сосуде сначала образуется губчатая черная масса, которая затем постепенно превращается в смесь Te и нитрида теллура. Н. К.

18989. **Синтез хлорамина по реакции аммиака с хлором в газовой фазе.** Сислер, Нет, Драго, Иени (The synthesis of chloramine by the ammonia — chlorine reaction in the gas phase. Sisler Harry H., Neth Floyd T., Drago Russell S., Yaney Doyal), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 15, 3906—3909 (англ.)

Исследовано влияние различных факторов на выход NH_2Cl в результате взаимодействия NH_3 и Cl_2 в газовой фазе (Mattair R., Sisler H. H., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1619), молярного отношения $NH_3 : Cl_2$, т-ры стенок реактора, скорости газового потока, конструкции реактора, добавки N_2 к струе Cl_2. Показано, что хорошие выходы NH_2Cl могут быть получены и при более низких молярных отношениях $NH_3 : Cl_2$, чем это указывалось ранее (см. ссылку). Напр., в одном из опытов при соотношении $NH_3 : N_2 : Cl_2 = 5{,}6 : 3{,}4 : 1$ получено 83,5% NH_2Cl. Хотя добавление N_2 к Cl_2 благоприятствует образованию NH_2Cl, но хороший выход NH_2Cl достигнут и в отсутствие N_2 и невысоких молярных отношениях $NH_3 : Cl_2$. Проведение р-ции в течение 15 мин. дало лучшие результаты, чем в течение 1 часа, что объяснено накоплением в реакторе осадка NH_4Cl. Понижение т-ры стенок реактора ниже 10° приводит к понижению выхода NH_2Cl. При бо́льших отверстиях форсунки, применяющейся для впуска в реактор Cl_2, получен более высокий выход NH_2Cl, что авторы связывают с соответствующим изменением скорости газового потока вдали от реакционной зоны и обусловленной им возможностью дальнейшего окисления NH_2Cl до N_2. Показано, что при скорости газового потока >8 молей в 1 час достигается выход $NH_2Cl > 90\%$. Э. Г.

18990. **Получение галогенидов имино-ртути (2+) и их производных.** Мёйвсен, Вейсс (Darstellung von Imino-Quecksilber (II)- halogeniden und Derivaten. Meuwsen A., Weiss G.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 19—20, 617 (нем.)

По р-ции $2(NH_3R)Hal + 3HgO + HgHal_2 = 2RN(HgHal)_2 + 3H_2O$ (1), где R = H, C_2H_5, C_2H_5O, $C_{10}H_7$, NH_2; Hal = Cl, Br, получены галогениды иминортути (2+). Р-цию (1) проводили с водн. суспензиями свежеосажденной HgO и небольшого избытка $(NH_3R)Hal$. Иодиды и роданиды в этих условиях не образуются. $RN(HgHal)_2$ представляют собой тонкие объемистые порошки, бесцветные или желтые; они светочувствительны, растворяются в 2 н. HCl с разложением. $HN(HgBr)_2$ устойчив в холодной воде; зеленовато-желтый $C_6H_5N(HgCl)_2$ в водн. суспензии не разлагается до 80°. При гидролизе $C_2H_5N(HgHal)_2$ образуется соединение состава $[Hg_3(NC_2H_5)_2]OH \cdot HgHal_2$. Предложен следующий механизм р-ции (1): из $(NH_3R)Cl$ и желтой HgO вначале образуется $(HgNHR)Cl$, а затем при взаимодействии с $HgCl_2$ получается $RN(HgCl)_2$. И. С.

18991. **Фосфино- и арсино-производные моносилана.** Эйлет, Эмелеус, Маддок (Phosphine and arsine derivatives of monosilane Aylett B. J.,

Emeléus H. J., Maddock A. G.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, 1, № 3, 187—193 (англ.)

Взаимодействие SiH_3J с белым P в зависимости от т-ры опыта (20—100°) приводит к образованию SiH_3PJ_2 (I) и не выделенных в чистом состоянии $(SiH_3)_2PJ$ и $P(SiH_3)_3$. I получается при 18-часовом нагревании в запаянной колбе при 100° смеси 11,076 *г* SiH_3J и 43,06 *г* белого P и представляет собой красную жидкость с т. пл. —1,8°, т. кип. 190±0,5°, скрытой теплотой испарения 9300 *кал/моль*, постоянной Трутона 20,5 и плотностью при 20° 2,9±0,2 *г/см*³, быстро разлагающуюся выше 80° и заметно разлагающуюся при комнатной т-ре на H_2, HJ, SiH_3J и PH_3. Приведены давления пара I в температурном интервале 0—109°. Для получения $As(SiH_3)J_2$ (II) смесь 30,2 *г* As и 8,08 *г* SiH_3J оставлялась на 9 недель при комнатной т-ре, а затем нагревалась при 72° в течение 14 час. Т. пл. II — 4,0°± 0,5°, т. кип. (экстраполированная) 210±5°, скрытая теплота испарения 9200 *кал/моль*, постоянная Трутона 19,3. Приведены давления пара II в интервале т-р 21—107,9°. II медленно разлагается при комнатной т-ре, образуя смесь H_2, HJ, SiH_3J и AsH_3 и быстро разлагается при 80°. Соединения $N(C_2H_5)_3SiH_3J$, $N(CH_3)_3SiH_3J$ (III), $P(CH_3)_3SiH_3J$ (IV) и $P(C_2H_5)_3SiH_3J$ могут быть получены взаимодействием соответствующих алкильных производных (АП)N и P в запаянной колбе при комнатной т-ре. Все они медленно теряют SiH_4 при комнатной т-ре. Давление диссоциации метильных производных ниже давления диссоциации этильных. SiH_3J и $As(CH_3)_3$ реагируют при низкой т-ре с образованием $As(CH_3)_3SiH_3J$, т. пл. 8,1—9,6°. Приведены значения упругости пара в температурном интервале от —40 до +21°. Взаимодействие SiH_3J с избытком $N(CH_3)_3$ под давлением 5 *атм* при комнатной т-ре приводит к образованию белого твердого в-ва состава $SiH_3J \cdot 1,8\ N(CH_3)_3$ (V). Удельная электропроводность III, IV и V в ацетонитриле равна соответственно 7,30·10^{-3}, 4,95·10^{-3} и 1,80·10^{-6} *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$. Значительная электропроводность III и IV показывает, по мнению авторов, что III и IV являются солеобразными замещ. ониевыми соединениями, тогда как V скорее принадлежит к производным 6-ковалентного Si. Авторы считают, что полученные результаты находятся в согласии с теоретич. представлениями об образовании Si-соединений с координационными числами >4 и об использовании для образования связей *d*-орбит. Н. К.

18992. К химии соединений ванадия. Шулек, Паиш, Патаки (Adatok a vanádiumvegyületek kémiájához. Schulek Elemér, Pais István, Pataki László), Magyar kém. folyóirat, 1955, 61, № 9, 282—285 (венг.; рез. нем.)

Соли V в горячей конц. H_2SO_4 образуют соединения V(4+) и V(5+) в отношении 1 : 1. В присутствии сильных восстановителей, как, напр., $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, при кипячении выпадает желтый или желто-коричневый порошок $4V_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$. Предложен иодометрич. метод определения V. Ванадий переводится при помощи щел. р-ра NaOBr в V(5+), избыток окислителя связывается салицилатом Na, и полученный ванадат определяется иодометрически. М. П.

18993. Исследования в области политионовых кислот. V. Новые данные о селенополитионатах. Получение диселенотетратионата калия. Яницкий И. В., Зелёнкайте В. И., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 5, 841—849

Разложение селенотритионата в кислой среде каталитически ускоряется ионами J^- и протекает по ур-нию: $H_2[Se(SO_3)_2] + H_2O \rightarrow Se + H_2SO_3 + H_2SO_4$. По мнению авторов, это суммарное ур-ние слагается из двух стадий: $H_2[Se(SO_3)_2] + 2J^- \rightarrow Se + 2HSO_3^- + J_2$ и $HSO_3^- + J_2 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + 2HJ$. При действии J_2 на смесь $K_2SeSO_3 + K_2SO_3$ в р-ре $KHCO_3$ образуется $K_2SeS_2O_6$. Это же соединение образуется при окислении H_2O_2 смеси $K_2SeSO_3 + K_2SO_3$. Авторы считают, что обе р-ции окисления протекают по аналогичным схемам, напр.: $2SeSO_3^{2-} + J_2 \rightarrow Se_2S_2O_6^{2-} + 2J^-$; $Se_2S_2O_6^{2-} + SO_3^{2-} \rightarrow SeS_2O_6^{2-} + SeSO_3^{2-}$; суммарно $SeSO_3^{2-} + SO_3^{2-} + J_2 \rightarrow SeS_2O_6^{2-} + 2J^-$. Кристаллич. диселенотетратионат калия $K_2Se_2S_2O_6$ получен по следующей методике: к 20 *мл* р-ра, содержавшего 35 ммолей K_2SeSO_3 и до 20 ммолей K_2SO_3, добавляли 5 *мл* 7,8 *M* H_2O_2, охлаждали до комнатной т-ры и добавляли 20 *мл* 2 н. HCl; при этом р-р становился зеленовато-желтым. После добавления 50 *мл* спирта выпадал белый осадок, который выдерживался 30 мин. при 8—10°, а затем отфильтровывался. Из маточного р-ра через 3 часа на холоду выпадали желтые игольчатые кристаллы $K_2Se_2S_2O_6 \cdot H_2O$. Эти кристаллы растворяли в мин. кол-ве 0,5 н. HCl (30—40°), фильтровали, охлаждали смесью льда с солью и сушили при 50—60° до образования $K_2Se_2S_2O_6$. В присутствии ионов J^- диселенотетратионат в кислой среде разлагается подобно селенотритионату. Сообщение IV, РЖХим, 1955, 51738. Ф. Л.

18994. Об ацилнитратах и ацилперхлоратах. Сообщение II. Химия неорганических ацилнитратов (проблема нитрилхлорида) и ацилперхлоратов (проблема Cl_2O_6). Шмейссер [Über Acylnitrate und -perchlorate. II. Mitteilung. Die Chemie der anorganischen Acylnitrate (ein Problem des Nitrylchlorids) und Acylperchlorate (ein Problem des Dichlorhexoxyds). Schmeisser Martin], Angew. Chemie, 1955, 67, № 17-18, 493—501 (нем.; рез. англ., франц.)

$CrO_2(NO_3)_2$ (I) образуется при действии NO_2 или N_2O_5 на нагретый $KClCrO_3$ или из CrO_2Cl_2 и N_2O_5 при —60°. Наилучший способ получения I заключается в конденсации N_2O_5 на CrO_3, выдерживании в течение 1 часа между —60 и —20° и отгонке продукта в высоком вакууме при +28°. $VO(NO_3)_3$ (II) плавится при 2°, кипит в высоком вакууме при 68—70°. Ряд ацилнитратов получен действием N_2O_5 на р-ры оксихлоридов или хлоридов в CCl_4 по ур-нию: $X(O)Cl + N_2O_5 \rightarrow X(O)NO_3 + NO_2Cl$; так, из оксихлорида Mo получен твердый неустойчивый $MoO_2(NO_3)_2$, из WCl_4 или WCl_6— твердый желтый оксинитрат неопределенного состава, из $TiCl_4$— бесцветный $Ti(NO_3)_4$, плавящийся при 58,5°, сублимирующийся в высоком вакууме и разлагающийся при 100° до $TiO(NO_3)_2$, из $SnCl_4$— не сублимирующийся и легко гидролизующийся $Sn(NO_3)_4$. $SbCl_5$ образует желтый твердый неустойчивый $SbO(NO_3)_3$. $SiCl_4$ и BCl_3 дают с N_2O_5 окислы соответствующих элементов и NO_2Cl. SO_2Cl_2 не реагирует с N_2O_5; $SOCl_2$ при —78° образует NO_2Cl и SO_2, вступающий в побочные р-ции с NO_2Cl и N_2O_5. SCl_2 бурно реагирует с N_2O_5, образуя сложную смесь продуктов. I и II окисляют и нитруют большинство органич. р-рителей. При освещении I и II разлагаются аналогично CrO_2Cl_2 с выделением твердых продуктов. При 120° I разлагается с выделением NO_2, O_2 и образованием Cr_8O_{15} или Cr_3O_8. При комнатной т-ре в течение нескольких часов количественно протекают р-ции: $CrO_2(NO_3)_2 + CrO_2Cl_2 = 2CrO_3 + 2NO_2Cl$ и $VO(NO_3)_3 + VOCl_3 = V_2O_5 + 3NO_2Cl$. Ацетилнитрат, CH_3CONO_3, полученный из ацетилхлорида и N_2O_5 или из NO_3Cl и CH_3COOAg, плавится при —62° и кипит при 29°/70 *мм*. Рассматривая различные р-ции с участием ацилнитратов и NO_2Cl и р-ции образования NO_2Cl, автор приходит к выводу, что существуют две возможности диссоциации NO_2Cl: на NO_2^+ и Cl^- и на NO_2^- и Cl^+. Cl_2O_6 (III) во многих р-циях функционирует как хлорилперхлорат, $ClO_2^+ ; ClO_4^-$;

напр., с безводн. HF при +6° протекает р-ция $Cl_2O_6 + HF = HClO_4 + ClO_2F$, в CCl_4 при —20° — р-ция $Cl_2O_6 + NOCl \to NOClO_4 + ClO_2 + {}^1/_2Cl_2$, в CCl_4 при —5° — р-ция $Cl_2O_6 + NO_2Cl \to NO_2ClO_4 + ClO_2 + {}^1/_2Cl_2$. Красный $CrO_2(ClO_4)_2$ (IV), т. пл. —1°, т. кип. 36° в высоком вакууме, образуется из CrO_3 и III при +6°, или из CrO_2Cl_2 и избытка III при 3,5°. Золотисто-желтый $VO(ClO_4)_3$ (V), т. пл. 21—22°, т. кип. 33,5° в высоком вакууме, получен смешением 3 г V_2O_5 и 10 г III при т-ре жидкого воздуха и нагревании смеси до 5°. $VOCl_3$ и III реагируют со взрывом; в р-ре в CCl_4 при 5° образуется светлокрасный твердый не перегоняющийся VO_2ClO_4. III с избытком $SnCl_4$ при —33° образуют желтовато-белое неоднородное в-во, плавящееся при 40—50° в красную жидкость; в высоком вакууме при т-ре <50° из нее отгоняется красное масло, кристаллизующееся в $SnCl_2(ClO_4)_2$, разлагающийся при 60°. При растворении в CCl_4 $SnCl_2(ClO_4)_2$ разлагается на $SnOCl_2$ и Cl_2O_7. Избыток III и $SnCl_4$ при —30° образуют красные кристаллы $(ClO_2)[Sn(ClO_4)_6]$ (или $Sn(ClO_4)_4 \cdot 2Cl_2O_6$). III и $SiCl_4$ образуют взрывчатое твердое в-во. III не реагирует с SO_2Cl_2 и реагирует с $SOCl_2$ со взрывом; в р-ре в CCl_4 при —25° образуется $(ClO_2)_2S_3O_{10}$. Во всех указанных выше р-циях помимо ацилперхлората образуется ClO_2, а также O_2 или Cl_2 (в некоторых случаях образуется смесь Cl_2 и O_2, а в некоторых и Cl_2O_7). IV и V воспламеняют органич. р-рители, растворяются без разложения в CCl_4 и находятся в р-ре в виде мономеров. В темноте и при низкой т-ре они сохраняются месяцами; при комнатной т-ре, особенно на свету, разлагаются в течение нескольких дней, иногда разлагаются со взрывом. Термич. разложение IV и V особенно сильно протекает при 80°; если оно не переходит во взрыв, то протекает по ур-ниям: $CrO_2(ClO_4)_2 \to CrO_3 + Cl_2 + 3^1/_2O_2$ и $2VO(ClO_4)_3 \to V_2O_5 + 3Cl_2 + 10^1/_2O_2$. Р-ция IV с CrO_2Cl_2 протекает на 80% за 12 час. при комнатной т-ре; продуктами р-ции являются CrO_3 (или Cr_3O_8), ClO_2, Cl_2 и O_2. V и $VOCl_3$ бурно реагируют при т-ре несколько выше —180°. $2VO(ClO_4)_3 + VOCl_3 \to 3VO_2ClO_4 + 3ClO_2 + 1^1/_2Cl_2 + 1^1/_2O_2$. При комнатной т-ре протекает р-ция: $3CrO_2Cl_2 + 3AgClO_4 = {}^3/_2Cl_2 + 2O_2 + Cr_3O_8 + 3AgCl + 3ClO_2$. При смешении р-ров $SiCl_4$ и $AgClO_4$ образуются AgCl и $Si(ClO_4)_4$, который между —78 и —40° не может быть освобожден от эфира; выше —40° отгоняются чрезвычайно взрывчатые органич. перхлораты. Последние образуются и из эфирных р-ров $TiCl_4$ и $AgClO_4$. Из р-ров $SiBr_4$ и $AgClO_4$ в CH_3CN получен твердый чрезвычайно взрывчатый $Si(ClO_4)_4 \cdot 2CH_3CN$, постепенно отщепляющий Cl_2O_7. В эфирных р-рах $AgClO_4$ и BCl_3, $GeCl_4$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, PCl_3, S_2Cl_2, $SOCl_2$, SO_2Cl_2, $AlCl_3$, CH_3COCl или C_6H_5COCl колич. образуется AgCl, но из ацилперхлоратов удалось изолировать только CH_3COClO_4 и $C_6H_5COClO_4$; $POCl_3$ и $(PNCl_2)_3$ не реагируют в этих условиях. Автор отмечает аналогию свойств и предполагаемого строения окислов азота и хлора. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 18539. И. Р.

18995. Устойчивость комплексов одновалентного серебра с некоторыми 3- и 4-замещенными пиридинами. Мерман, Басоло (The stability of silver (I) complexes of some 3- and 4-substituted pyridines. Murmann Kent, Basolo Fred), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3484—3486 (англ.)

Для пиридина (I), β- и γ-пиколинов (II и III) и 3- и 4-метоксипиридинов (IV и V) потенциометрически определены константы кислотной диссоциации катионов k и первая, вторая и полная константы образования (K_1, K_2 и $K_T = K_1K_2$) комплексов с Ag(1+). Найдены следующие значения рk, $\lg K_1$, $\lg K_2$ и $\lg K_T$ для I—V: I 5,18; 1,97; 2,38; 4,35; II 5,52; 2,00; 2,35; 4,35; III 6,08; 2,03; 2,36; 4,39; IV 4,91; 1,58; 2,09; 3,67; V 6,47; 2,28; 2,16; 4,44. Для III—V имеет место линейная зависимость устойчивости комплексов с Ag(1+) от силы основания; устойчивость комплексов Ag(1+) с I и II выше ожидаемой по этой зависимости. Авторы считают, что в случае комплекса с I и отчасти II электроны иона Ag^+ оттягиваются к атому N, что повышает устойчивость комплекса. При наличии метильной или метоксигруппы в положении (4) эта тенденция уменьшается, так как отрицательный заряд смещен к атому N. Для ряда являющихся очень слабыми основаниями производных пиридина, содержащих заместители с высоким сродством к электрону, найдены полные константы образования $K_T = K_1K_2$. Значения $\lg K_T$: 3-цианопиридин 2,90; 4-цианопиридин 3,08; амид никотиновой к-ты 3,22; амид изоникотиновой к-ты 3,01; метиловые эфиры никотиновой и изоникотиновой к-т 2,99 и 2,45. И. Р.

18996. Существование карбонилцианида меди. Вейсс (Existenz eines Kupfer-Carbonyl-Cyanids. Weiss Herbert), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 5—6, 284—293 (нем.)

При суспендировании 0,5 г CuCN в 40 мл жидкого NH_3 образуется бесцветный цианидаммиакат меди (I), нерастворимый в жидком NH_3. Суспензия и влажный I чрезвычайно чувствительны к O_2: в присутствии следов O_2 тотчас же наблюдается интенсивное синее окрашивание. Высушенный в вакууме I совершенно устойчив в сухом воздухе и имеет состав $CuCN \cdot NH_3$. I, суспендированный в жидком NH_3 при —79°, переходит в р-р при пропускании CO с образованием карбонилцианида меди (II). II содержит 1 моль CO на 1 моль CuCN, и, вероятно, в его состав входит также NH_3. При образовании II электропроводность р-ра увеличивается в 30 раз. II представляет собой неустойчивый продукт присоединения CO к CuCN. При пропускании через р-р N_2 или при нагревании до кипения NH_3 (—33,5°) II разрушается с образованием осадка I. При этом электропроводность р-ра уменьшается. Попытки стабилизировать II введением CN^- или C_5H_5N оказались безуспешными, так как при этом CO вытеснялся из II. И. С.

18997. Изучение галогенидных комплексов металлов. Голуб А. М., Наук. зап. Київськ. ун-ту, 1955, **14**, № 4, 61—102

Дан обзор работ по исследованию галогенидных комплексов в водн. р-рах, обсужден вопрос об определении понятия «комплексное соединение». Рассмотрены вопросы применения галогенидных комплексов в аналитич. химии: р-ции осаждения, экстрагирования, растворение осадков (приведены соответствующие константы равновесий), окислительно-восстановительные р-ции. Обсуждены методы исследования комплексов в р-ре. Приведены результаты полярографич. изучения хлоридных, бромидных и иодидных комплексов Cd, приведены полярограммы р-ров солей Cd в присутствии различных конц-ий галогенид-ионов (Hal^-). Установлено, что с увеличением конц-ии Hal^- волна Cd смещается в сторону отрицательных значений потенциалов; высота волны при этом несколько увеличивается. Приведены результаты потенциометрич. изучения комплексов Pb^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} и Bi^{3+}, а также результаты качеств. опытов по переносу ионов. Результаты потенциометрич. и полярографич. исследований указывают на ступенчатый ход комплексообразования. Приведены графики и таблицы зависимости потенциала соответствующего электрода от конц-ии Hal^-. Рассчитаны константы нестойкости и сравнены с литературными данными; показано увеличение прочности комплексов от хлоридных к иодидным. Обсуждено влияние Hal^- на положение соответствующих металлов в ряду напряжений; показано, что Ag и Hg в присутствии ионов J^- вытесняют Bi из его солей. Библ. 122 назв. А. Б.

18998. **Получение комплексных соединений галогенидов висмута с солянокислым этилендиамином и изучение их свойств. Лапшина М. И.,** Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, № 29, 119—126

$BiCl_3En \cdot 2HCl$ (I) получали смешиванием 0,8 *M* солянокислого р-ра $Bi(NO_3)_3$ с 18%-ным водн. р-ром $En \cdot 2HCl$. Р-р упаривали до половины объема, охлаждали и прибавляли 3—4-кратное кол-во лед. CH_3COOH. Выпадали игольчатые белые кристаллы I, хорошо растворимые в разб. CH_3COOH, HCl, H_2SO_4 и HNO_3, умеренно растворимые в CH_3OH. В C_2H_5OH, лед. CH_3COOH, C_5H_5N, ацетоне и ацетилацетоне I не растворяется, водой гидролизуется. Конц. к-ты и р-ры щелочей разрушают I. Мол. электропроводность спирт. р-ра I $\mu_{1000}=111$ *ом*$^{-1}$*см*^{2}. На воздухе I очень устойчив; при нагревании до 210° только слегка темнеет. I получен также из маннитового р-ра $Bi(NO_3)_3$. Смесь $Bi(NO_3)_3$ (1 моль) с маннитом (1 моль) растирали в ступке до тестообразного состояния, прибавляли воду (50 *мл* H_2O на 1 *г* $Bi(NO_3)_3$) и полученный р-р вливали в 16%-ный водн. р-р $En \cdot 2HCl$. Выпадавший белый аморфный осадок растворяли в HCl, р-р упаривали до $^1/_3$—$^1/_4$ объема и прибавляли лед. CH_3COOH, после чего выпадали кристаллы I. Изучена р-ция обмена между I и KJ и получен $BiJ_3En \cdot 2HCl$ (II). 0,5 *г* I растворяли при нагревании в 120 *мл* CH_3OH и прибавляли р-р 0,56 *г* KJ в 6 *мл* CH_3OH. Полученный р-р упаривали до ~50 *мл*; по охлаждении р-ра прибавляли лед. CH_3COOH, при этом выпадал мелкокристаллич. осадок II оранжево-желтого цвета (кристаллы в форме многогранников). II хорошо растворим в CH_3OH, C_2H_5OH и лед. CH_3COOH; плохо растворим в ацетоне, ацетилацетоне и C_5H_5N; нерастворим в C_6H_6. Водой, конц. к-тами и щелочами II разрушается. Разб. H_2SO_4 и HNO_3 окисляют II с выделением иода. Мол. электропроводность II μ_{1000} = = 110,5 *ом*$^{-1}$*см*^{2}. На воздухе II очень устойчив; до 215° может быть нагрет без разложения. $BiJ_3En \cdot 2HJ$ (III) получали взаимодействием маннитового р-ра $Bi(NO_3)_3$ с KJ. Выпадавший вначале осадок растворяли в избытке KJ, к полученному р-ру прибавляли водн. р-р $En \cdot 2HCl$ и лед. CH_3COOH; при этом выпадал мелкокристаллич. оранжевый осадок **III**. **III** хорошо растворим в CH_3OH; заметно растворим в ацетоне, ацетилацетоне, C_5H_5N; очень слабо в C_2H_5OH и лед. CH_3COOH; нерастворим в C_6H_6. Водой, конц. к-тами и щелочами III разрушается. Разб. H_2SO_4 и HNO_3 окисляют III с выделением иода. На воздухе **III** устойчив и может быть нагрет до 230° без разложения. Мол. электропроводность в CH_3OH μ_{1000} = 121,4 *ом*$^{-1}$*см*^{2}. Если при синтезе III р-р перед добавлением CH_3COOH кипятить и после охлаждения прибавлять CH_3COOH, то образуются оранжево-красные кристаллы $(BiJ_3En \cdot 2HJ)_2En \cdot 2H_2O$ (IV), хорошо растворимые в CH_3OH, заметно растворимые в ацетоне, ацетилацетоне и C_5H_5N, очень слабо — в CH_3COOH и C_2H_5OH; в C_6H_6 **IV** нерастворим. Избытком воды, к-тами и щелочами **IV** разрушается. На воздухе **IV** очень устойчив и может быть нагрет до 240° без разложения. Мол. электропроводность **IV** в CH_3OH μ_{1000}= 127,4 *ом*$^{-1}$*см*^{2}. Е. Т.

18999. **Сравнительное действие правой, неактивной и рацемической винных кислот на окиси сурьмы и висмута. Жирар** (Action comparée des acides tartriques droit, inactif et racémique sur les oxydes d'antimoine et de bismuth. Girard Maurice M.), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 23, 1638—1640 (франц.)

Изучено взаимодействие мезовинной (I) и рац. винной (II) к-т с Sb_2O_3 и $Bi(OH)_3$. В отличие от *d*-винной к-ты (III), I не образует со Sb_2O_3 $C_4H_4O_7SbK \cdot {}^1/_2H_2O$. В избытке конц. р-ра I Sb_2O_3 растворяется значительно труднее, чем в III, образуя комплекс, легко разрушающийся при отмывке избытка I р-рителем. С II получается $C_4H_3O_6Sb$, менее устойчивый в присутствии CH_3COCH_3, чем соответствующее производное III, и образующий Na- и K-соли и соль с C_5H_5N. $Bi(OH)_3$ образует с I комплексную к-ту $C_4H_5O_7Bi \cdot nH_2O$, которая, в противоположность соответствующему производному III, не присоединяет дальше I с образованием к-ты $(C_4H_6O_6)(C_4H_3O_6)Bi \cdot 3H_2O$ и не дает K-соли с $KHCO_3$. С II образуется рац. висмутовинная к-та, дающая два ряда солей: гидратированные аморфные и растворимые состава $C_4H_4O_7BiM$ и безводные кристаллич. и нерастворимые состава $C_4H_2O_6BiM$, где M = Na, K. ИК-спектры производных II ближе к спектрам производных I, чем производных III, и не содержат характеристич. полосы C = O. Д. К.

19000. **О комплексных соединениях. XX. Азидопентамминхроми-соли и триазидотриамминхром $[Cr(NH_3)_5N_3]X_2$ и $[Cr(NH_3)_3 \cdot (N_3)_3]$. Линхард, Бертольд** (Über Komplexverbindungen. XX. Azidopentammin-Cr(III)-salze und Triazido-triamminchrom $[Cr(NH_3)_5 \cdot N_3]X_2$ und $[Cr(NH_3)_3 \cdot (N_3)_3]$. Linhard Martin, Werner Berthold), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **279**, № 3-4, 173—181 (нем.)

Комплекс $[Cr(NH_3)_5H_2O](ClO_4)_3$ (I) получен двумя способами: а) р-р 40 *г* $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (II) 4 мин. размешивали со свежеосажденной Ag_2O, выделенной из 160 *г* $AgNO_3$; темнокрасный фильтрат вливали в 60%-ную $HClO_4$ и охлаждали во льду; выход 67%; б) 20 *г* II обливали 300 *мл* кипящей 1%-ной $HClO_4$ и смесь быстро нагревали до начала кипения; после охлаждения до комнатной т-ры отделяли нерастворившийся остаток (~3 *г*) и осаждали I постепенным введением 60 *мл* 60%-ной $HClO_4$ и охлаждением льдом; выход 72%. Для очистки сырого продукта, полученного по методикам а) или б), 10 *г* I растворяли в 100 *мл* воды при 20°, фильтровали, нагревали до 70°, осаждали постепенным введением 50 *мл* 60%-ной $HClO_4$ и охлаждали во льду; выход 90—95%. Темнооранжевые октаэдры I устойчивы на дневном свету в течение 4 дней; они взрывают при нагревании пламенем или до 300°, но не при ударе. Растворимость I при 20° равна 0,240 *моль/л*; вследствие медленного разложения растворимость возрастает на 2—3% в течение 8 час. Конц. р-ры I очень медленно разлагаются на дневном свету. $[Cr(NH_3)_5(OH)](ClO_4)_2$ (III) получен введением 10 *мл* конц. р-ра NH_3 в р-р 10 *г* I в 100 *мл* воды при комнатной т-ре, постепенным введением 25 *мл* насыщ. р-ра $NaClO_4$ и охлаждением во льду; выход 94%. III — коричнево-фиолетовый блестящий порошок; под микроскопом шестиугольные слабо дихроичные таблички. В р-ре III значительно менее устойчив, чем I. При действии $HClO_4$ III превращается в I. Для получения соединений RX_2, где R = $[Cr(NH_3)_5N_3]^{2+}$, 10 *г* I в смеси с 20 *мл* воды, 4 *мл* лед. CH_3COOH и 10 *г* NaN_3 нагревали на кипящей водяной бане до 60° и карминово-красный р-р осаждали Na-солями соответствующих к-т. Получены красно-фиолетовые агрегаты кристаллов $R(ClO_4)_2$ (**IV**), выход 14%; карминово-красный порошок (сросшиеся октаэдры) $R(NO_3)_2$ (**V**), выход 19%; карминово-красные неправильные призмы RCl_2 (**VI**), выход 18%; тусклокарминовые сросшиеся призмы RBr_2 (**VII**), выход 33% и темнофиолетовые неправильные кристаллы RJ_2 (**VIII**), выход 21%. Эти соли значительно менее устойчивы в р-ре, чем аналогичные комплексы Co (Z. anorgan. und allgem. Chem., 1950, **262**, 328), так как связи Cr—N более лабильны, чем связи Co—N. Соли постепенно разлагаются на дневном свету. На нагретом медном блоке при 250° **V** вспыхивает через 15 сек., **IV** темнеет; при 300° **V** вспыхивает мгновенно, **IV** взрывает через 10 сек., галогениды темнеют. При ударе детонирует только **IV**. Экстраполированная к нулевому времени (для устранения

влияния гидролиза) растворимость солей в воде при 20° равна (в *молях/л*): **IV** 0,114, **VI** 0,0924, **V** 0,0252, **VII** 0,0221 и **VIII** 0,0157. В спирте и эфире соли не растворяются. Водн. р-ры RX_2 подвергаются гидролизу, ускоряющемуся при действии света; NH_3 замещается водой легче, чем N_3. $[Cr(NH_3)_3(N_3)_3]$ (**IX**) осаждается при нагревании 10 *г* $[Cr(NH_3)_6](ClO_4)_2$, 10 *г* $(NH_4)_2SO_4$ и 50 *г* NaN_3 в 300 *мл* воды в течение 1,5 час. на водяной бане; выход грязнооливковых призматич. кристаллов 80%. **IX** нерастворим в воде, спирте, эфире, разлагается конц. HCl, детонирует при сильном ударе или при внесении на нагретый до 250—300° медный блок, но менее взрывоопасен, чем аналогичное соединение Co. Часть XIX см. РЖХим, 1955, 48724. И. Р.

19001. Химия некоторых комплексных хромовых пигментов, содержащих цинк и кадмий. Кол, Ле-Брок (The chemistry of some complex zinc and cadmium chrome pigments. Cole H. G., LeBrog L. F.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, 149—170 (англ.)

С целью уточнения условий образования комплексных хроматов K и Zn, NH_4 и Zn и основного хромата Zn, использующихся для защиты сплавов Mg, исследовались кривые pH для систем $MOH + M'Cr_2O_7$, где M' = Zn, Cd, а M = K, Na, NH_4. Установлено существование следующих соединений: $M_2CrO_4 \cdot 3M'CrO_4 \cdot M'(OH)_2 \cdot 2H_2O$, где M и M' = K и Zn (**I**), Na и Zn (**II**), K и Cd (**III**), NH_4 и Cd (**IV**); $(NH_4)_2CrO_4 \cdot ZnCrO_4 \cdot ZnO \cdot {}^1/_2H_2O$ (**V**) (или $3ZnCrO_4 \cdot Zn(NH_3)_4CrO_4 \cdot 3H_2O$); $M' \cdot CrO_4 \cdot 4M'(OH)_2$, где M'=Zn (**VI**), Cd (**VII**); $ZnCrO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$ (**VIII**); $ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2$ (**IX**) и $CdCrO_4 \cdot Cd(OH)_2 \cdot H_2O$ (**X**). Соединения **II—V** получались взаимодействием р-ров MOH и $M'Cr_2O_7$ при 22°, **VI**, **VII** и **X** — при нагревании, **I** при 22° и при нагревании; **I** получался также взаимодействием в р-ре $K_2Cr_2O_7$, CrO_3 и ZnO при 22° и при нагревании, **VI** взаимодействием в р-ре KOH, $K_2Cr_2O_7$, $KCrO_4$ и ZnO при 22°. Порошкограмма **VII**, полученного добавлением суспензии $Cd(OH)_2$ к горячему р-ру $CdCr_2O_7$, отличалась от порошкограммы **VII**, полученного первым способом. **IX** получался добавлением суспензии ZnO к горячему р-ру $ZnCr_2O_7$. При выщелачивании **I** горячей и холодной водой он переходит в соединения, близкие по составу к **VIII**, но порошкограммы этих продуктов различны, а у продукта выщелачивания **I** холодной водой совпадает с порошкограммой **VI**. **III** при выщелачивании горячей водой переходит в **X**. Приведены порошкограммы **I — X**, продуктов выщелачивания **I** и **III** и $CdCrO_4$. Порошкограммы **I** и **III** аналогичны порошкограммам соответственно **II** и **IV**. Авторы считают, что тип кристаллич. решетки для в-в $M_2CrO_4 \cdot 3M'CrO_4 \cdot M(OH)_2 \cdot 2H_2O$ зависит от размеров иона M'; если же M' сильно отличается по размерам от M, то в описываемых условиях комплексы либо не образуются совсем (напр. в случае M и M' — Na и Cd), либо имеют другой состав (напр. типа **V**). О. Б.

19002. Взаимодействие хрома (3+) и хрома (6+) в кислом растворе. Кинг, Нептьюн (The interaction of chromium (III) and chromium (VI) in acidic solution. King Edward L., Neptune John A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 12, 3186—3189 (англ.)

Спектрофотометрически при 290 и 700 *мμ* изучено увеличение поглощения света, наблюдающееся при смешении кислых р-ров $Cr(ClO_4)_3$ и $Na_2Cr_2O_7$. В быстро образующихся комплексах содержатся равные кол-ва Cr(3+) и Cr(6+). Характер зависимости изменения поглощения света от конц-ии ионов H^+ указывает на образование $CrCrO_4^+$ и $CrCrO_4H^{2+}$, по мнению авторов, содержащих кислородный мостик $Cr^{III}—O—Cr^{VI}$. Высокая скорость образования и распада комплексов приписана лабильности связи O—Cr(6+). И. Р.

19003. О формазильных комплексах пиридинового ряда. Сейхан (Notiz über Formazylkomplexe der Pyridin-Reihe. Seyhan Muvaffak), Chem. Ber., 1954, 87, № 8, 1124—1125 (нем.)

Синтезирован N-фенил-N'-(2-карбоксифенил)-C-(пиридил-2)-формазон (**I**) и его комплексы с UO_2 состава $C_{19}H_{13}O_4N_5U \cdot C_{19}H_{15}O_2N_5$ (**II**) и с Co состава $C_{19}H_{13}O_2N_5Co \cdot C_{19}H_{15}O_2N_5$ (**III**). Р-р 2 *г* антраниловой к-ты в 8 *мл* конц. HCl диазотируют (1,2 *г* $NaNO_2$ в 2,5 *мл* воды, 5—0°), добавляют р-р 3 *г* фенилгидразона пиридин-2-альдегида и 3 *г* NaOH в 125 *мл* CH_3OH при 0°, выход **I** 1,18 *г*, темнокрасные кристаллы, т. пл. 202° (разл., из сп.); перхлорат (р-р **I** в лед. CH_3COOH + 20%-ный р-р $HClO_4$), т. пл. 206—207° (разл.) Смесь спирт. р-ров 200 *мг* **I** и 240 *мг* $(CH_3COO)_2UO_2$ кипятят 20 мин., выход **II** 160 *мг*, темнокрасные кристаллы, т. пл. 215—216° (разл.). Смешивают при кипении спирт. р-ры 200 *мг* **I** и 130 *мг* $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, выход **III** 100 *мг*, темносиние кристаллы, т. пл. 225—226° (разл.). Структуры **II** и **III** аналогичны структуре описанного ранее формазильного комплекса ряда бензтиазола (РЖХим, 1955, 54885). Т. А.

19004. О строении гетероциклических азометиновых и формазильных комплексов. Сейхан (Bemerkungen zur Konstitution der heterocyclischen Azomethin- und Formazylkomplexe. Seyhan Muvaffak), Chem. Ber., 1955, 88, № 2, 212—215 (нем.)

Комплекс UO_2 состава $C_{22}H_{16}O_5N_2U$ (**I**) получен конденсацией 5,6-бензохинолинальдегида-2 (**II**) с *o*-$NH_2C_6H_4OH$ и последующим взаимодействием образовавшегося анила с уранилацетатом. **I** представляет собой красное микрокристаллич. в-во. Комплекс UO_2 состава $C_{27}H_{17}O_4N_5U$ (**III**), темнокрасные микрокристаллы, получен сочетанием *o*-$ClN_2C_6H_4COOH$ с фенилгидразоном **II** в сильнощел. среде и последующим взаимодействием образовавшегося N-фенил-N'-(2-карбоксифенил)-C-(5,6-бензохинолил-2)-формазана с уранилацетатом. Структура **I** аналогична описанной ранее для формазильного комплекса ряда бензтиазола (РЖХим, 1955, 54885), в которой насыщены все 6 координационных связей атома U. Для **III** автор предлагает координационно ненасыщ. структуру с пятью занятыми координационными местами, основным элементом которой является группа A. В. З.

19005. Устойчивость хлоридных, сульфатных и роданидных комплексов урана (4+). Дей, Уилхайт, Гамильтон (Stability of complexes of uranium (IV) with chloride, sulfate and thiocyanate. Day R. A., Jr, Wilhite R. N., Hamilton F. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 12, 3180—3182 (англ.)

С использованием метода экстрагирования U бензольным р-ром 2-теноилтрифторацетона (РЖХим, 1955, 42784) и с применением конц-ий $U(ClO_4)_4$ 0,0016—0,0037 *M* с примесью в качестве индикатора U^{233} найдены значения констант равновесия ряда р-ций комплексообразования при ионной силе $\mu = 2$ и 10, 25 и 40°: $U^{4+} + Cl^- = UCl^{3+}$ (3,3; 1,21; 0,91); $U^{4+} + 2Cl^- = UCl_2^{2+}$ (—; 1,14; 0,80); $U^{4+} + SCN^- USCN^{3+}$ (60; 31; 20); $U^{4+} + 2SCN^- = U(SCN)_2^{2+}$ (200; 130; 95); $U^{4+} + HSO_4^- = USO_4^{2+} + H^+$ (430; 330; 240); $U^{4+} + 2HSO_4^- = U(SO_4)_2 + 2H^+$ (9300; 7400; 5700). Ошибка не превышает ±10%. Приближенные значения констант образования UCl^{3+} при тех же т-рах равны 3,3; 1,8; 1,5. Для р-ций типа $U^{4+} + nX^- = UX_n^{(4-n)+}$ вычислены следующие значения ΔF (*ккал/моль*) и ΔH (*ккал/моль*) и ΔS (энтр. ед.) при $\mu = 2$ и 25°; для образующихся комплекс-

ных ионов найдено: USO_4^{2+} (—3,4; —3,2; 0,7), $U(SO_4)_2$ (—5,3; —2,3; 10), $USCN^{3+}$ (—2,6; —5,7; —10); $U(SCN)_2^{2+}$ (—3,8; —3,9; —0,3). Комплексы U^{4+} с F^- чрезвычайно прочны; приближенно константы равновесия р-ций $U^{4+} + HF = UF^{3+} + H^+$ и $U^{4+} + 2HF = UF_2^{2+} + 2H^+$ при 25° равны соответственно 10^6 и 10^8. И. Р.

19006. Оксихиноляты уранила. Спектрофотометрическое исследование. Венкатесварлу, Рагхава-Рао (Uranyl oxinates. A spectrophotometric study. Venkateswarlu K. S., Rao Raghava S. V.), Analyt. chim. acta., 1955, **12**, № 6, 554—561 (англ.; рез. франц., нем.)

В отличие от Th (4+) (РЖХим, 1955, 37513) U(6+) выделяется из р-ра только в виде триоксихинолята (I), разлагающегося и переходящего в диоксихинолят (II) в определенных температурных условиях. В присутствии избытка оксихинолина (III) II быстро переходит в I. Величины молярных коэфф. экстинкции ε р-ра I при pH 5,25 и 260—380 *мμ* значительно выше, чем у III. Спектрофотометрич. измерения показывают, что комплексообразование при pH<3,5 не имеет места, но обнаруживается при pH 4,27. Дальнейшее повышение pH до 5,3 ведет к увеличению оптич. плотности (ОП) р-ра; при pH>5,3 ОП постоянна. Положение и форма спектров поглощения р-ров, содержащих UO_2^{2+} и III в отношении 1 : 3, зависит от величины pH; изобестич. точки находятся при 245, 265 и 332 *мμ*. По мнению авторов, последняя изобестич. точка отвечает переходу нейтр. формы I в кислую. Методом непрерывных изменений и методом молярных отношений подтверждено, что отношение UO_2^{2+} : III в I равно 1 : 3. Поэтому с увеличением отношения UO_2^{2+} : III в р-ре с pH 5, 25 до 1 : 3, его ОП непрерывно возрастает. С дальнейшим увеличением содержания III в р-ре ОП возрастает только в такой мере, в какой этого следует ожидать за счет повышения конц-ии III. Следовательно, равновесие р-ции образования I почти нацело смещено вправо. I и II хорошо растворимы в $CHCl_3$, ацетоне, изобутиловом и *н*-амиловом спиртах, но нерастворимы в C_6H_6. Во всех указанных р-рителях сумма значений ε II и III при различных длинах волн больше или меньше ε I. На основании результатов измерений ε р-ров I и II в неводн. р-рителях авторы приходят к выводу о различном строении I и II. По мнению авторов свойства I и II указывают на промежуточный характер связи в этих комплексах с преобладанием ковалентной связи. Обсуждены возможные структуры III в кислой, щел. и нейтр. средах. Н. П.

19007. Фтороплатинаты. III. Фтороплатинаты щелочных металлов. Уилер, Перрос, Нейзер (The fluoroplatinates. III. The alkali fluoroplatinates. Wheeler Thomas E., Perros Theodore P., Naeser Charles R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3488—3489 (англ.)

Гексафтороплатинаты K, Rb и Cs осаждены действием нитратов металлов на $La_2(PtF_6)_3$ (I) (РЖХим, 1953, 8346). Для получения Na_2PtF_6 (II) р-р I титровали 1 н. NaOH до прекращения выделения осадка в осветленном центрифугированием р-ре; отфильтрованный р-р был выпарен почти досуха при 75° и 625 *мм* рт. ст. и охлажден до 5°; выделенная соль была очищена перекристаллизацией из воды. $(NH_4)_2PtF_6$ (III) получен аналогичным методом. При попытке получения аналогичным методом Li_2PtF_6 наблюдался гидролиз р-ра, и полученный желтый р-р обладал максимумом поглощения при 265 *мμ*; характерные для PtF_6^{2-} максимумы при 275 и 318 *мμ* отсутствовали. Растворимость гексафтороплатинатов при 25° (в *г* на 100 *мл* р-ра) для солей Na, NH_4, K, Rb и Cs равна 20,49; 7,32; 0,750; 0,278 и 0,484, а плотность (в том же порядке) составляет 4,21; 3,59; 4,83; 6,00 и 5,39. Поглощение р-ра II незначительно отклоняется от закона Бера. Поглощение р-ра III при конц-иях >0,05 *М* подчиняется закону Бера, но, вследствие гидролиза, коэфф. экстинкции этого р-ра незначительно отличается от найденного для р-ров гексафтороплатинатов K, Rb и Cs. Часть II см. РЖХим, 1955, 5466. И. Р.

19008. Комплексные соединения палладия, платины и родия с салицилальдоксимом, α-бензоиноксимом и α-фурилдиоксимом. Пшеницын Н. К., Некрасова Г. А., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, № 30, 159—170

$[Pd(C_7H_6O_2N)_2]$ (I) получали добавлением 1%-ного водно-спирт. р-ра салицилальдоксима (II) к р-ру $Na_2[PdCl_4]$ при 80—90°. Желтый хлопьевидный осадок отделяли, промывали водой, 30%-ным спиртом и сушили при 110°. I представляет собой кристаллич. порошок, состоящий из желтых блестящих игл; показатель преломления n>1,78. I нерастворим в воде, хорошо растворим в лед. CH_3COOH, р-рах щелочей и NH_3 и органич. р-рителях. При действии конц. HCl на тиомочевинный р-р I выделяются оранжевые кристаллы $[Pd4CS(NH_2)_2]Cl_2$, хорошо растворимые в р-рах щелочей и NH_3. При нагревании I с конц. р-ром NH_3 получается р-р, из которого при охлаждении выделяется $(NH_4)[Pd(C_7H_6O_2N)(C_7H_5O_2N)]$ — кристаллич. оранжевый порошок с кристаллооптич. константами n_1> 1,782; n_2=1,532. Соль плохо растворима в воде и спирте, нерастворима в эфире. Растворимость в воде 0,0374 *г* в 100 *мл* воды. I растворяется при нагревании в 10%-ном р-ре KOH. По охлаждении из р-ра выпадает кристаллич. желтый осадок $K[Pd(C_7H_6O_2N)(C_7H_5O_2N)]$. Кристаллооптич. константы: n_1>1,782; n_2=1,542. Электропроводность (при 25°) при v = 1000 *л/моль* μ = 94,10 *ом⁻¹см²*, что соответствует бинарному электролиту. $[Pt(C_7H_6O_2N)_2]$ (III) получали нагреванием нейтр. или слабокислого р-ра $H_2[PtCl_4]$ или $H_2[PtCl_6]$ со спирт. р-ром салицилальдоксима. Выпавший черный осадок отфильтровывали, отмывали холодной водой и 30%-ным спиртом и сушили. III не растворяется в воде, но растворяется в органич. р-рителях. При 160° кристаллы III начинают оплавляться, при 170° — осмоляться. Конц. HCl при нагревании, а царская водка при обыкновенной т-ре разрушают III. Р-ры щелочей и NH_3 растворяют III. $[Rh(C_7H_6O_2N)_3]$ (IV) получали нагреванием слабо солянокислого р-ра $H_3[RhCl_6]$ со спирт. р-ром II. Цвет реакционной смеси изменялся от красного до желтого, и выпадал оранжевый осадок. При обработке осадка спиртом было обнаружено, что он состоит из двух соединений Rh с II: нерастворимого в спирте — зеленого цвета и растворимого в спирте — желтого цвета. Зеленое соединение — мельчайшие кристаллы, собранные в агрегаты, показывающие слабое двупреломление; n = 1,75. В-во растворяется в воде, р-рах щелочей и NH_3, хлороформе, ацетоне и бензоле, плохо растворяется в лед. CH_3COOH и спирте. Конц. HCl не разрушает его, H_2SO_4 (1 : 1), царская водка (1 : 1) и конц. HNO_3 — разрушают. Желтое соединение — порошок, слипающийся в комки. Не растворяется в воде, р-рах щелочей и NH_3, хорошо растворяется в органич. р-рителях. Конц. HCl и H_2SO_4 (1 : 1) не разрушают его, конц. HNO_3, царская водка (1 : 1) — разрушают. Авторами высказано предположение, что полученные соединения представляют собой геометрич. изомеры IV. $[Pd(C_{14}H_{12}O_2N)_2]$ (V) получали взаимодействием слабо солянокислого р-ра $Na_2[PdCl_4]$ с 2%-ным спирт. р-ром α-бензоиноксима. Хлопьевидный бледножелтый осадок V отфильтровывали, промывали водой и 30%-ным спиртом и сушили при 100°. В воде, разб. CH_3COOH и спирте V не растворяется, в органич. р-рителях растворяется.

Разб. неорганич. к-ты и насыщ. р-р тиомочевины легко разрушают V при комнатной т-ре. При 102—105° V темнеет и разлагается. $[Pd(C_{10}H_7O_4N_2)_2]$ (VI) получали взаимодействием р-ра $Na_2[PdCl_4]$ с α-фурилдиоксимом. VI — оранжевый кристаллич. порошок; показатель преломления кристаллов VI $n>1{,}78$. VI не растворяется в воде, плохо растворяется в спирте, бензоле и эфире, хорошо растворяется в лед. CH_3COOH, ацетоне, хлороформе и в р-рах щелочей и NH_3. Разб. HCl (1 : 1), HNO_3 и царская водка разрушают VI. $[Pt(C_{10}H_7O_4N_2)_2]$ (VII) получали нагреванием р-ра $H_2[PtCl_4]$ или $H_2[PtCl_6]$ со спирт. р-ром α-фурилдиоксима. VII — темнокрасный кристаллич. порошок. Под микроскопом — мельчайшие иглы, частично собранные в агрегаты. VII не растворяется в воде, плохо растворяется в органич. р-рителях, растворяется в р-рах щелочей и конц. р-ре NH_3. Конц. HCl, разб. HNO_3 (1 : 1) и царская водка разрушают VII. $H[Rh(C_{10}H_7O_4N_2)_2Cl_2]$ (VIII) получали нагреванием солянокислого р-ра $Na_2[RhCl_6]$ со спирт. р-ром α-фурилдиоксима. VIII — кристаллич. порошок красно-кирпичного цвета, хорошо растворимый в воде, лед. CH_3COOH, ацетоне, хлороформе, спирте и эфире, но плохо растворимый в бензоле. Разб. неорганич. к-ты не разрушают VIII даже при длительном нагревании. Конц. HNO_3 и царская водка медленно разрушают VIII только при нагревании. Р-ры щелочей и NH_3 растворяют VIII легче, чем соответствующие соединения Pd и Pt. При добавлении 1%-ного р-ра $AgNO_3$ к подкисленному азотной к-той водн. р-ру VIII и нагревании не наблюдается образования AgCl. Е. Т.

19009. Физико-химическое исследование образования аммиакатов никеля в растворе. Часть I. Аммиакаты ацетата никеля. Часть II. Аммиакаты роданида никеля. Шоу (Physico chemical studies in the formation of nickel ammines in solution. Part I. Nickel ammine acetate. Part II. Nickel ammine sulphocyanide. Shaw C. Shudhir), Z. phys. Chem. (Leipzig), 1955, **204**, № 3/4, 194—214 (англ.)

Часть I. Смеси водн. р-ров ацетата никеля, CH_3COONH_4 и NH_3 с молярным отношением $NH_4^+ : Ni^{2+} = 2$ и $NH_3 : Ni^{2+} (z) = 0{,}5—18{,}0$ исследованы при 30° рядом методов: определением распределения NH_3 между р-ром и амиловым спиртом, определением коэфф. экстинкции, определением электропроводности, измерением потенциалов Ni-электрода, термометрич. титрованием 2 *M* р-ром NH_3. Установлено, что при $z = 2{,}5—5$ образуется $[Ni(NH_3)_2]^{2+}$ (I), при $z = 6—10$ — $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ (II) и при $z > 11$ — $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ (III). Константы нестойкости I, II и III равны $1{,}693 \cdot 10^{-7}$, $1{,}46 \cdot 10^{-13}$ и $1{,}475 \cdot 10^{-15}$. Теплоты, выделяющиеся при образовании I, II и III в ходе термометрич. титрования, равны 5443, 8190 и 11130 *кал/моль*.

Часть II. С применением указанных в части I методов (за исключением потенциометрич. и термометрич.) изучены водн. р-ры $Ni(NH_3)_4(CNS)_2$ и NH_3 при 30° и переменных конц-иях и значениях *z*. Тетраммин образуется при $z > 9{,}06$; гексаммин — при $z > 14{,}8$. Приведены значения констант нестойкости тетраммина ($\sim 10^{-7}$) и гексаммина ($\sim 10^{-10}—10^{-8}$), вычисленные из распределения NH_3 между р-ром и амиловым спиртом. Характер кривой электропроводности позволяет предполагать образование в р-ре комплекса $[Ni(NH_3)_4(CNS)_2]$. И. Р.

19010. Синтез гексааммиакатов платины при повышенном давлении аммиака. Тронев В. Г., Шумилина М. Е., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 3, 499—501.

Описан метод получения гексааммиакатов платины с выходами 90—100%. Навеска $(NH_4)_2PtCl_6$ в стеклянной пробирке выдерживалась в автоклаве при комнатной т-ре под давлением NH_3 6—8 *атм* в течение нескольких суток; р-ция протекала по ур-нию: $(NH_4)_2PtCl_6 + 7NH_3 = [Pt(NH_3)_5NH_2]Cl_3 + 3NH_4Cl$. Свежеполученную смесь (до удаления избыточного NH_3) растворяли в воде, отфильтровывали муть (продукты гидролиза) и соответствующими к-тами осаждали из р-ра гексааммиакаты, напр.: $[Pt(NH_3)_5NH_2]Cl_3 + HCl \rightarrow [Pt(NH_3)_6]Cl_4$. В зависимости от растворимости гексааммиакатов, содержащих различные анионы, в осадке получены полностью гексамминсульфат и оксалат и с выходом 90—95% более растворимые в избытке к-ты хлорид и нитрат. Авторы отмечают, что малые выходы, полученные ранее (Чугаев Н. А., Изв. Ин-та платины, 1926, 4, 1; C. r. Acad. sci., 1915, **160**, 840), объясняются тем, что продукты, образовывавшиеся в результате действия безводн. NH_3 на $(NH_4)_2PtCl_6$, растворялись в HCl, в которой аммиакаты Pt плохо растворимы. Ч. М.

19011. О составе и устойчивости виннокислого комплекса железа. Пятницкий И. В., Горбатая А. И., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 2, 182—194

В результате спектрофотометрич. исследования р-ции между дисалицилатом Fe(3+) и тартратом Na установлено, что отношение Fe^{3+}: H_2T^{2-} ($H_2T^{2-} = C_4H_4O_6^{2-}$) в желтом тартратном комплексе Fe(3+) (I), образующемся при pH 6, равно 1 : 1, что находится в согласии с прежними данными (France W. Ann., 1931, **486**, 242). Под действием постоянного тока ионы Fe в р-ре I при pH 6 перемещаются только в анодное пространство, на основании чего авторы приписывают I строение Fe—OOC—CHO—CHO—COO$^-$. При pH 4 в результате пропускания тока Fe распределяется между катодным и анодным пространствами, что, по мнению авторов, указывает на сосуществование комплексных катиона и аниона. При pH 3 равновесие сдвигается в сторону образования катиона и Fe обнаруживается после пропускания тока только в катодном пространстве. Полярографич. восстановление I при pH 4,90—5,70 протекает с образованием комплекса $[(C_4H_4O_6)_2Fe]^{2-}$, содержащего Fe(2+). Смещение $E_{1/2}$ при восстановлении I в сторону отрицательных потенциалов подтверждает правильность принятой для I структуры. Эта структура находится в согласии также с тем, что потенциал Pt-электрода, опущенного в р-р с постоянной конц-ией тартрата и постоянной общей конц-ией тартратных комплексов Fe(2+) и Fe(3+), с увеличением pH смещается в отрицательную сторону. Константа устойчивости I $K = [Fe^{3+}][H_2T^{2-}]/[FeT^-][H^+]^2$, вычисленная на основании результатов изучения р-ции между дисалицилатом Fe(3+) и тартратом Na при pH 6, равна 0,33. При таком значении *K* $Fe(OH)_3$ не может осаждаться в присутствии избытка тартрата. Н. П.

19012. Изучение комплексов металлов с высшими жирными гидроксамовыми кислотами. I, II, III. Комплексы трехвалентного железа с высшими жирными гидроксамовыми кислотами. (III-1 и 2). Влияние некоторых органических реагентов на окраску комплексов трехвалентного железа с высшими жирными гидроксамовыми кислотами. (III-3). Куроно, Сакаи (高級脂肪酸のヒドロキサム酸の金屬錯鹽に關する研究 第 1, 2, 3 報). 高級脂肪酸のヒドロキサム酸の Fe··· 錯鹽に關する研究. その 1, 2. 高級脂肪酸のヒドロキサム酸のFe··· 錯鹽の色に對する有機試藥の作用に關する研究. 黑野吾市, 酒井健), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 5, 576—585 (япон.; рез. англ.)

Сообщение I. Исследовано взаимодействие между гидроксамовой к-той (ГК), соответствующей олеиновой к-те (I), и Fe(3+) в абс. этаноле. Установлено образование комплексов с молярным отношением Fe(3+): ГК I, равным 1 : 1 (пурпурно-красный с максимумом поглощения (МП) при 525 *мμ*); 1 : 6 (красно-коричне-

ный с МП при 490 $m\mu$) и различными промежуточными отношениями (красно-коричневые с МП при 490 $m\mu$). В петр. эфире комплекс 1 : 1 не образуется. Р-ции могут быть использованы для колориметрич. определения ГК.

Сообщение II. Исследованы спектры поглощения комплексов Fe(3+) с ГК I, петроселлиновой, петроселлидиновой и эруковой к-т с молярными отношениями Fe(3+) : ГК, равными 1 : 1 и 1 : 6. На основании сходства спектров в видимой области авторы заключают, что характер связи в этих комплексах одинаков. Установлено, что МП в близкой ИК- и УФ-областях различны в зависимости от примененной ГК. Результаты вычисления энергий основного и возбужденного состояний показывают, что комплекс 1 : 1 менее устойчив, чем комплекс 1 : 6.

Сообщение III. Найдено, что действие уксусной и молочной к-т, эфира, ацетона, воды и пиридина на р-р комплексов Fe(3+) с ГК I в абс. этаноле вызывает исчезновение или ослабление окраски. Установлено, что комплекс 1 : 1 легче взаимодействует с этими в-вами, чем комплекс 1 : 6, и переходит в последний. В. Ш.

19013. Комплексы трехвалентного железа с фенолами. I. Метод изобестических точек. II. Комплексы трехвалентного железа с сульфосалициловой кислотой. Варей (Complexes ferriphénoliques. I. Méthode des points isobestiques. II. Complexes ferrisulfosalicyliques. Vereille L.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 6, 870—877 (франц.)

Часть I. Изложены основы метода изобестич. точек (ИТ) для определения констант устойчивости ряда окрашенных последовательных комплексов по спектрофотометрич. данным. Существование 2 ИТ в системе Fe^{3+} — фенол (RH), установленное, напр., для р-ров Fe^{3+} + сульфосалициловая к-та (I), указывает на образование 3 комплексов по р-циям: $Fe^{3+} + RH \rightleftarrows FeR^{2+} + H^+$; $FeR^{2+} + RH \rightleftarrows FeR_2^+ + H^+$ и $FeR_2^+ + RH \rightleftarrows FeR_3 + H^+$. Эти р-ции характеризуются следующими константами: $K_1' = [Fe^{3+}][RH]/[FeR^{2+}][H^+]$; $K_2' = [FeR^{2+}][RH]/[FeR_2^+]\cdot[H^+]$ и $K_3' = [FeR_2^+][RH]/[FeR_3][H^+]$. Для вычисления K_1' пользуются равенством коэфф. поглощения k комплексов FeR^{2+} и FeR_2^+ в первой ИТ. Зная $k_{FeR^{2+}}$, с помощью закона Бера рассчитывают конц-ию FeR^{2+} в кислых р-рах, не содержащих других комплексов. По известной общей конц-ии Fe (3+) в р-ре и вычисленной $[FeR^{2+}]$ находят конц-ию Fe^{3+}, не связанного в комплекс. По найденным величинам и известным $[H^+]$ и $[RH]$ вычисляют K_1'. Для вычисления K_2' находят $k_{FeR_2^+}$ по положению второй ИТ. Затем по кривой зависимости светопоглощения при той или иной длине волны от pH, находят то значение pH, при котором суммарное поглощение равно среднему арифметич. поглощений комплексов FeR^{2+} и FeR_2^+. При этом значении pH конц-ии комплексов FeR_2^+ и FeR^{2+} равны между собой, и ур-ние для K_2' принимает вид: $K_2' = [RH]/[H^+]$. Аналогичным способом вычисляют K_3'.

Часть II. Методом ИТ изучено комплексообразование в системе Fe^{3+} — (I) и определены константы устойчивости комплексов. Поглощение р-ров с одинаковым содержанием Fe^{3+}, I и KNO_3 ($\mu = 0{,}25$) возрастает с pH. По мере повышения pH, максимум поглощения (МП) р-ров смещается в коротковолновую сторону. Кривые поглощения р-ров с pH < 5 пересекаются в первой ИТ при 549 $m\mu$. Вторая ИТ, в которой пересекаются кривые поглощения р-ров с pH > 5, находится при 459 $m\mu$. В первой ИТ в равновесии находятся в основном бордово-фиолетовый комплекс (II) (МП при 497 $m\mu$) и красный комплекс (III) (МП при 464 $m\mu$). Во второй ИТ в равновесии находятся III и желтый комплекс (IV) (МП при 427 $m\mu$). В результате исследования влияния pH на поглощение р-ров при длинах волн, отвечающих положениям ИТ и МП каждого из трех комплексов Fe^{3+} с I, установлено, что при pH ≥ 8 в системе образуется только IV. Комплекс III в широком интервале pH сосуществует, по крайней мере, с одним из двух других. Максимум содержания в р-ре III (96%) находится при pH5; остальные 4% приходятся на долю II (1%) и III (3%). II образуется в возрастающих кол-вах, начиная с pH 0,5 до pH 2. В присутствии избытка I при pH > 2 все Fe^{3+} связаны в комплексы. Методом непрерывных изменений установлено, что состав II соответствует ф-ле [Fe Sulf], где Sulf — анион I. Возможная р-ция образования II отвечает ур-нию: $Fe^{3+} + Sulf\,H^{2-} \rightleftarrows [Fe\,Sulf] + H^+$. Значение pK_1' для II, найденное методом ИТ, равно 2,9±0,15. Методом соответственных р-ров для pK_1' найдено значение 2,8±0,5. В отличие от II комплексы III и IV, исследованные методом электрофореза на бумаге, имеют отрицательный заряд. По мнению автора, состав III и IV может быть выражен ф-лами соответственно: $[Fe(Sulf)_2]^{3-}$ и $[Fe(Sulf)_3]^{6-}$. Значения K_2' и K_3' методом ИТ найдены соответственно равными —1,2±0,3 и—4,8±0,5. Н. П.

19014. Устойчивость некоторых комплексов β-меркаптоэтиламина с металлами. Фельдер, Решиньо, Радика (Stabilitá di alcuni complessi metallici della β-mercaptoetilamina. Felder Ernst, Rescigno Aldo, Radica Raffaella), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 4, 453—468 (итал.)

Из результатов потенциометрич. титрования р-ром KOH с измерением pH рассчитаны константы устойчивости комплексов β-меркаптоэтиламина (H_2Z) с некоторыми металлами. Найдены следующие значения: $\lg K^{Mg}_{MgZ} < 1$, $\lg K^{Ca}_{CaZ} < 1$, $\lg K^{Zn}_{ZnHZ} = 3{,}98$, $\lg K^{H}_{ZnHZ} = 6{,}44$, $\lg K^{Zn}_{ZnZ} = 8{,}07$, $\lg K^{Ni}_{NiHZ} = 4{,}29$, $\lg K^{H}_{NiHZ} = 5{,}58$, $\lg K^{Ni}_{NiZ} = 9{,}23$, $\lg K^{Pb}_{PbHZ} = 5{,}24$, $\lg K^{H}_{PbHZ} = 5{,}7$, $\lg K^{Pb}_{PbZ} = 9{,}9$, $\lg K^{Cd}_{CdHZ} = 5{,}14$, $\lg K^{H}_{CdHZ} = 6{,}29$, $\lg K^{Cd}_{CdZ} = 9{,}38$. Для хлоргидрата H_2Z найдены значения констант диссоциации: $\lg K^{H}_{H_2Z} = 8{,}27 \pm 0{,}01$ и $\lg K^{H}_{HZ} = 10{,}53 \pm 0{,}02$. Титрованием избытком H_2Z установлено образование комплексов типа MZ_2, где M=Ni, Zn и Cd. В присутствии $FeSO_4$ и $MnSO_4$ при титровании H_2Z выделялся осадок основных солей. Co(2+) в присутствии H_2Z легко окисляется с образованием комплекса Co(3+). Б. К.

19015. К вопросу об определении состава комплексов при ступенчатом комплексообразовании. Адамович Л. П., Новаковский М. С. Ж. общ. химии, 1955, 25, № 7, 1308—1311

Обсуждение метода вычисления констант нестойкости комплексов, предложенного К. Б. Яцимирским (РЖХим, 1954, 10394, 41064). Метод применим в том случае, когда происходит последовательное отщепление аддендов от комплексного иона по одному с образованием всех промежуточных форм. По мнению авторов, этот метод может привести к ошибочным выводам, так как в ряде случаев может отщепляться одновременно несколько аддендов. Авторы считают, что вычисление констант правомочно лишь в случае наличия на кривой $E_{1/2}$ — lg C (C — конц-ия аддენда) значительных (не менее двух единиц lg C) прямолинейных участков. К. Я.

19016. Гидротермальный синтез гидроксилапатита. Гаек, Лехлейтнер, Бёлер (Hydrothermalsynthese von Hydroxylapatit. Hayek E., Lechleitner J., Böhler W.), Angew. Chemie, 1955, 67, № 12, 326 (нем.)

Гидротермальным методом получены однородные правильные монокристаллы гидроксилапатита. При помешивании кристаллы вырастали до 1 *мм* в длину. Лучшие результаты получались в присутствии NaOH, действующего в качестве «минерализатора». Т. Ш.

19017. О новой многоцветной реакции хамелеона. Краузе (O nowej wielobarwnej reakcji kameleonowej. Krause Alfons), Roczn. chem., 1955, 29, № 2-3, 173—181 (польск.; рез. нем., русс., англ.)

Изучалось изменение окраски (ИО) при восстановлении $KMnO_4$ в слабощел. среде HCOONa. В описанных ниже условиях, кроме обычной окраски, вызванной ионами MnO_4^- и MnO_4^{2-}, появлялся переходный темно-синий цвет. 0,1 *г* PbO_2 растворяли в смеси 50 *мл* 0,6%-ной H_2O_2 и 50 *мл* 0,05 н. HCOOH, добавляли 4 *мл* 2 н. NaOH, фильтровали, к 10 *мл* фильтрата добавляли 20 *мл* воды и, по каплям при 18°, 0,02—0,1 н. $KMnO_4$; при этом красно-фиолетовый цвет р-ра переходил в темно-синий, а затем в зеленый. При поочередном добавлении к-ты до $pH<5$ и щелочи до $pH>10$ удавалось осуществить ИО в обоих направлениях не менее четырех раз. Скорость ИО зависит от конц-ии HCOONa. Добавка (1 *мг/мл*) р-ра Cu^{2+} и Fe^{3+} не влияет на скорость ИО, добавка р-ра Ni^{2+} несколько тормозит ИО в обоих направлениях; Al^{3+} и Co^{2+} ускоряют р-цию; KJ и As_2O_3 (0,1 *г*) вызывают быстрое образование MnO_2; 0,1 *г* Na_3AsO_4 или Na_3PO_4 немного ускоряют р-цию. При использовании смеси H_2O_2+ HCOONa без катализатора синий цвет р-ра не появляется. Р-р HCOONa без H_2O_2 и катализатора дает описанное ИО, но при подкислении р-ра зеленый цвет переходит в бледно-розовый, а при последующем подщелачивании выпадает MnO_2. Появление синего цвета автор объясняет либо смешением окрасок $KMnO_4$ и K_2MnO_4, либо образованием K_3MnO_4. Т. А.

19018. Исследование системы BaO_2— Fe_2O_3 эманационным методом Хана. Хюттиг, Иобстль, Главич (Untersuchungen an dem System BaO_2/Fe_2O_3 mit Hilfe der Hahnschen Emaniermethode. Hüttig G. F., Jöbstl H., Glawitsch G.), Monatsh. Chem., 1954, 85, № 4, 976—984 (нем.)

Р-ция между BaO_2 и Fe_2O_3, протекающая по ур-нию: $2BaO_2+12Fe_2O_3=2\ (BaO\cdot 6Fe_2O_3)+O_2$, исследована эманационным методом (Hahn O., Proc. Intern. Symposium Reactivity of Solids, Gothenburg, 1954, 21 ff). В качестве радиоактивных индикаторов применялись Ra^{224} (для BaO_2) и Th^{228} (для Fe_2O_3). Нагревание компонентов и их смеси в отношении 1 BaO : $6Fe_2O_3$ проводилось со скоростью 6° в 1 мин. Через смесь пропускали N_2 или O_2, и по их активности судили о степени разрыхления решетки и глубине протекания р-ции. О кол-ве выделившегося O_2 судили по содержанию BaO_2 в смеси после нагревания. Установлено, что Fe_2O_3 ускоряет процесс отдачи O_2 перекисью бария, причем до 500° Fe_2O_3 действует, как катализатор, а выше 600° вступает в р-цию с BaO_2. И. В.

19019. О дегидратации гидраргиллита. Шатлен (Sur la déshydratation de l'hydrargillite. Chatelain Pierre), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 1, 46—48 (франц.)

Рентгенографически установлено, что процесс дегидратации гидраргиллита $Al(OH)_3$ в вакууме или на воздухе, приводящий к образованию пористого в-ва состава $Al_2O_3\cdot 0,7\ H_2O$, протекает сначала с образованием тонкой поверхностной пленки Al_2O_3. Дальнейшее выделение H_2O из более глубоколежащих слоев $Al(OH)_3$ делает пленку Al_2O_3 рыхлой, что создает возможность частичной обратной гидратации полученного продукта при обычной т-ре в присутствии H_2O. Как только пленка Al_2O_3 становится достаточно толстой, пары H_2O теряют возможность выходить за пределы образца, давление внутри образца повышается, и создаются условия, способствующие образованию $Al_2O_3\cdot H_2O$. Таким образом, суммарный состав конечных продуктов обезвоживания $Al(OH)_3$ сильно зависит от величины частиц взятого гидраргиллита. При 420° $Al(OH)_3$ теряет H_2O полностью. Н. К.

19020. Термическое разложение гипофосфита натрия. Мерлен (Décomposition thermique de l'hypophosphite de sodium. Merlin Jean-Claude), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 7-8, 927—930 (франц.)

Термогравиметрически исследовался механизм термич. разложения гипофосфита натрия (I) в атмосфере N_2. До 180° I устойчив, между 200 и 270° медленно теряет в весе, а при т-ре до 300° на термогравиметрич. кривой (ТК) обнаружен резкий скачок, указывающий на разложение I. Затем следует слегка наклонный участок ТК между 300 и 370°, после которого снова отмечается скачок ТК, но менее значительный, чем первый. После перегиба следует третий скачок, заканчивающийся при 430°. Выше этой т-ры изменение веса больше не наблюдается. После первого скачка ТК I теряет в весе 17%. Остаток от разложения I до 310—320° исследован иодометрич. и потенциометрич. методами. На основании результатов анализов автор предлагает следующую схему первой стадии разложения I: $14NaH_2PO_2\rightarrow 6PH_3+4Na_2HPO_3+2NaPO_3+Na_4P_2O_7+3H_2O$. Дальнейшее нагревание продукта р-ции (второй и третий скачки на ТК) ведет к дополнительной потере веса. Р-р остатка от нагревания I до 500° не обладает больше восстановительными свойствами, что указывает на отсутствие в его составе фосфита. Судя по ходу кривой потенциометрич. титрования, этот остаток содержит только $Na_4P_2O_7$. Следовательно, выше 370° фосфит разлагается по ур-нию: $4Na_2HPO_3\rightarrow PH_3+2Na_3PO_4+1/2Na_4P_2O_7+1/2H_2O$, а Na_3PO_4 взаимодействует с эквимолярным кол-вом $NaPO_3$ с образованием $Na_4P_2O_7$. В эту последнюю р-цию вступает $NaPO_3$, образующийся на первой стадии разложения I. Разложение I автор передает суммарной схемой: $14NaH_2PO_2\rightarrow 7PH_3+7/2Na_4P_2O_7+7/2H_2O$. Найденная экспериментально потеря веса при термич. разложении I хорошо согласуется с вычисленной по этой схеме. Подтверждением схемы является также установленное экспериментально образование $Na_4P_2O_7$ в результате нагревания смеси эквимолярных кол-в $NaPO_3$ и Na_3PO_4 при 500° в течение 24 часов. Н. П.

19021. Науглероживание окиси железа при помощи окиси углерода; модификации карбида железа Хэгга. Кон, Бин, Ментсер, Хофер, Понтелло, Пиблс, Джек (The carburization of iron oxide with carbon monoxide: modifications of Hägg iron carbide. Cohn E. M., Bean E. H., Mentser M., Hofer L. J. E., Pontello A., Peebles W. C., Jack K. H.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 8, 418—425 (англ.)

Карбид Хэгга (КХ) (Hägg G., Z. Kristallogr., 1934, 89, 92) получен в результате продолжительного нагревания в токе CO при 200—340° активированной окиси железа (Fe : Cu : K_2CO_3 =100 : 0,56 : 0,18), над которой предварительно пропускался при тех же т-рах в течение 40—80 час. азот для предотвращения образования карбонила. Рентгеографич. и магнитное исследование продуктов р-ции показало, что в зависимости от условий получения обрзэуются карбиды, различающиеся по диффракционным картинам и значениям т-ры Кюри

(T_C): с повышением т-ры и длительности науглероживания T_C карбидов уменьшается, что сопровождается переходом от «диффузных» рентгенограмм к более полным и четким изображениям. КХ с высокой T_C (до 276°) превращается при длительном нагревании в карбид с более низкой T_C (245—250°). Обсуждаются возможные причины существования КХ с высокой T_C: наличие в решетке кислорода или щелочи, степень кристалличности. Для чистого высококристаллического карбида Хэгга T_C равна 247 ± 3°. Э. Г.

19022. **Бисульфит как окислитель.** **Вуд** (Bisulphite as oxidizing agent. Wood H. W.), Chemistry and Industry, 1955, № 36, 1119 (англ.)

После нагревания на паровой бане в течение 24 час. 45 *мл* 5%-ного р-ра NH_4HSO_3, содержащего 1 *г* $HCOONH_4$ и доведенного до pH 6 аммиаком, в р-ре обнаружены: оксалат, тиосульфат (до 18% от всей S), а также небольшое кол-во тетратионата и сульфата. Эфиры, амиды и N-алкиламиды (но не N,N-диалкиламиды) муравьиной к-ты также окисляются бисульфитом до производных щавелевой к-ты по р-ции: $2HSO_3^- + 4HCOX \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2(-COX)_2 + 3H_2O$. Одновременно часть тиосульфата окисляется до тетратионата и некоторое кол-во бисульфита переводится кислородом воздуха в сульфат. Окисление муравьиной к-ты бисульфитом объясняет образование сенсибилизаторов при произ-ве фотографич. желатины, а также присутствие следов тиосульфата в целлюлозной массе. И. С.

19023 Д. **К проблеме бора.** **Гёсман** (Beiträge zum Bor-Problem. Goessmann Erika. Diss., Math.-naturwiss. F., Münster, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, В, № 15, 1078 (нем.)

19024 Д. **О гидроксохромиатах и оксохромеатах.** **Шперка** (Über Hydroxochromate (III) und Oxochromate (IV). Sperka Gerhard., Diss., Techn. H., Karlsruhe, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, В, № 5, 365 (нем.)

19025 Д. **О низших окислах алюминия и кремния.** **Хенцлер** (Über die Suboxyde des Aluminiums und Siliciums. Henzler Klaus. Diss., Techn. H., Stuttgart, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, В, № 15, 1078 (нем.)

19026 Д. **Взаимодейстие металлической меди с веществами белкового происхождения.** **Купидонова Е. П.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Казанск. хим.-технол. ин-т, Казань, 1955

19027 Д. **1. Об окислении элементарным хлором с промежуточным образованием высших окислов металлов. 2. Об оксованадеатах.** **Кретлер** (1. Über die Oxydation von elementarem Chlor durch höhere Metalloxyde. 2. Über Oxovanadate-IV. Krettler Albert. Diss., Techn H., Karlsruhe, 1953, 30 Bl., Tab.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, В, № 5, 360 (нем.)

19028 Д. **О хроманатах щелочноземельных металлов.** **Сухий** (Über Erdalkalichromate (V). Suchy Herbert. Diss., Techn. H., Karlsruhe, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, В, № 5, 365 (нем.)

19029 Д. **О физических свойствах простых силанола, силандиола и дисилоксана.** **Вейст** (Über physikalische Eigenschaften einfacher Silanole, Silandiole und Disiloxane. Weist Martin. Diss., Math.-naturwiss. F., Leipzig, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, В, № 9, 657 (нем.)

19030 Д. **О трехокиси серы. Взаимодействие трехокиси серы и соединений серы с азотом.** **Хоэншуц** (Zur Kenntnis des Schwefeltrioxyds. Umsetzungen von Schwefeltrioxyd mit Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. Hohenschutz Heinz. Diss., Naturwiss.-math. F., Heidelberg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, В, № 5, 358 (нем.)

19031 Д. **К химии солей Рейнеке.** **Лили** (Beiträge zur Chemie der Reineckesalze. Lilie Helmut. Diss., Math.-naturwiss. F., Jena, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, В, № 5, 360 (нем.)

19032 Д. **О сульфидно-селенидных смешанных фазах.** **Вельк** (Über Sulfid- und Selenid-Mischphasen. Woelk Hubert. Diss., Math.-naturwiss. F., Bonn), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, В, № 19, 1594 (нем.)

19033 Д. **Получение и физико-химическое исследование солей металлов с урзоловой кислотой.** **Эйсен** (The preparation and physicochemical studies of the metallic salts of ursolic acid. Eisen Henry. Doct. diss., Univ. Connecticut, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 1, 45 (англ.)

19034 Д. **Получение металлов восстановлением их хлоридов парами цинка в газовой фазе.** **Ершкевиц** (Darstellung von Metallen durch Reduktion ihrer Chloride mit Zinkdampf in der Gasphase. Jerschkewitz Hans-Georg. Diss., Math.-naturwiss. F., Rostock, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, В, № 15, 1079 (нем.)

См. также: Элементы и простые в-ва 1143Мет, 1150Мет. Строение и св-ва молекул и кристаллов 18483, 18494, 18563—18567, 18571—18575. Кинетика и механизмы неорг. реакций 18784—18786, 18811. Комплексные соед. 18491, 18516, 18517, 18530, 18764—18766. Системы 18771. Др. вопр. 18804; 1014Мет, 1018Мет

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

19035. **Диссоциация кислорода в верхних слоях атмосферы.** **Байрам, Чабб, Фридман** (Dissociation of oxygen in the upper atmosphere. Byram E. T., Chubb T. A., Friedman H.), Phys. Rev., 1955, 98, № 6, 1594—1597 (англ.)

Исследовалось распределение молекулярного кислорода в различных слоях атмосферы. Было определено его содержание на высотах в 106—130 *км* по интенсивности прошедшего солнечного света в узкой полосе спектра 1425—1500 A (максимум поглощения O_2 и минимум — других компонент атмосферы). Приемником излучения был УФ-счетчик фотонов, установленный на ракетах, запускаемых на высоты 106, 125, 130 *км*. Погрешность измерения составляла 30%. На высоте 130 *км* было зафиксировано 10^{10} молекул O_2 на 1 *мл*. Исходя из плотности атмосферы на этой высоте, считается, что 12% O_2 еще не диссоциировано. На высоте 125 *км* содержание O_2 оказалось значительно выше, чем объясняемое простым фотохим. равновесием. Авторы делают попытку теоретич. объяснения этого явления. З. В.

19036. **Средние данные по вертикальному распределению озона как результат фотохимического равновесия, турбулентности и воздушных потоков.** **Петцольд** (The mean vartical ozone distribution resulting from the photochemical equilibrium, turbulence and currents of air. Paetzold Hans-

К а г l), J. Atmos. and Terr. Phys., 1953, 3, № 3, 125—131 (англ.)

Характер наблюдаемого распределения атмосферного озона на различных высотах рассматривается как результат фотохим. процесса образования озона и его распределения вследствие турбулентности и передвижек воздуха в горизонтальном и вертикальном направлениях. Выше 25 *км* среднее распределение озона определяется фотохим. равновесием; ниже этого уровня важное значение приобретают явления турбулентности и воздушных потоков. Приводится ф-ла для расчета содержания озона в воздухе на различных высотах. На 6 графиках даются кривые распределения озона на различных уровнях и посезонно. Т. Г.

19037. **Относительное содержание HT и HTO в атмосфере.** Хартек (The relative abundance of HT and HTO in the atmosphere. H a r t e c k P.), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 10, 1746—1751

Приводится теоретич. рассмотрение образования HT и HTO в атмосфере. Согласно кинетич. теории этого вопроса, относительное содержание HT и HTO составляет 1 : 1000, и конц-ия T относительно атмосферного водорода очень велика (4.10^{-15}) по сравнению с конц-ией его в дождевой воде (3.10^{-18}), это может быть объяснено фотохим. р-циями, которые подробно описаны в работе. З. В.

19038. **Химический климат и его изменение в зависимости от атмосферной циркуляции.** Росби, Эгнер (On the chemical climate and its variation with the atmospheric circulation pattern. R o s s b y C. G., E g n e r H.), Tellus, 1955, 7, № 1, 118—133 (англ.)

В ряде пунктов Швеции в течение последних лет изучался хим. состав атмосферных осадков, выпадающих в разные времена года. Найдено, что отношение Cl : Na зависит от направления движения воздушных масс и меняется от 0,0 в воздушных потоках, идущих с континентов, до 3,5 — в потоках, движущихся со стороны океана. В процессе воздушной циркуляции Na и Cl разделяются. Конденсационные ядра, содержащие NaCl и другие Na-соли, выпадают с дождем легче, чем другие хлориды, что приводит к накоплению хлора в форме NH_4Cl или $MgCl_2$. Резкое падение pH атмосферных осадков объясняется вероятным присутствием конденсированных капель свободной HCl. Над промышленными районами увеличение конц-ии Cl^- и Na^+ связано с загрязнением воздуха отходами произ-ва. И. К.

19039. **Источники ионно-солевого состава атмосферных осадков СССР.** Дуров С. А., Федорова Н. Е., Докл. АН СССР, 1955, 103, № 4, 663—665

Обработка материалов исследований состава 109 образцов атмосферных осадков (АО), собранных на территории СССР с помощью графич. метода сдвоенной треугольной диаграммы. Высказывается предположение, что соли морского происхождения составляют 20—25% солей в АО. П. К.

19040. **Фракционное разделение и перемещение компонентов атмосферной соли.** Коями, Сугавара (Separation of the components of atmospheric salt and their distribution. K o y a m a T a d a s h i r o, S u g a w a r a K e n), Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, 26, № 3, 123—126 (англ.)

Продолжая свои исследования (см. Bull. Chem. Soc. Japan, 1949, 22, № 2, 47—52), авторы изучили состав минер. солей из водяной пыли воздуха в 7 пунктах маленького острова Сугашима — от берега моря до вершины горы Ояма (236,6 *м* над уровнем моря). По прежней методике определялись: Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^- и CO_2. Полученные результаты позволили изменить и уточнить первоначальные выводы. Фракционное разделение компонентов водяной пыли начинается непосредственно над зеркалом воды, где происходит непрерывное очищение воздуха от NaCl. По мере удаления вглубь острова конц-ия хлоридов, а затем и сульфатов быстро падает. За счет их возрастает относительное содержание карбонатов Ca и Mg, т. е. более стабильных фракций, которые могут не только долго удерживаться в воздухе, но и перемещаться вместе с воздухом на значительные расстояния. На вершине горы Ояма, в 500 *м* от берега, отношение CO_2 : Cl составляет 5,9 (вместо 0,9—1,7 у кромки берега). Г. В.

19041. **Происхождение атмосферной закиси азота.** Гуди, Уолшоу (The origin of atmospheric nitrous oxide. G o o d y R. M., W a l s h a w C. D.), Quart J. Roy. Meteorol. Soc., 1953, 79, № 342, 496—500 (англ.)

На основании новых данных по спектральному изучению состава атмосферы установлено, что N_2O находится в воздухе до высоты не менее чем 10 *км* в одинаковом соотношении, равном $3,5 \cdot 10^7$. Одновременно доказано, что кол-во бактериогенной закиси азота, поступающее в атмосферу из почвы, вполне достаточно для компенсации фотохим. распада N_2O в атмосфере. Скорость круговорота азота между землей и атмосферой составляет не менее 10 молекул в 1 $см^{-2}/сек.^{-1}$ Образование N_2O путем гомог. хим. р-ций (напр., $N_2 + O_3 \rightarrow N_2O + O_2$) не может играть большой роли. Г. В.

19042. **Химия атмосферы. I, II, III, IV, V.**— (Chemie der Atmosphäre. I, II, III, IV, V.—), Chem. Labor. und Betrieb, 1953, 4, № 3, 113; № 4, 187—192; № 5, 251—259; № 6, 292—298; № 7, 347—358 (нем.)

Научно-популярная статья. З. В.

19043. **Логнормальное распределение элементов. (Основной закон геохимии и его следствия.)** Аренс [The lognormal distribution of the elements. (A fundamental law of geochemistry and its subsidiary.) A h r e n s L. H.], Geochim. et cosmochim. acta, 1954, 5, № 2, 49—73 (англ.)

Изучено распределение конц-ий K, Rb, Sc, V, Co, Ga, Cr и Zr в диабазе Онтарио, Sc, V, Ga, Cr, La и Zr в канадских гранитах, K, Rb и Cs в гранитах Новой Англии и F и Mo в гранитах из разных источников. Обнаружено, что распределение конц-ий элементов в специфич. горных породах не подчиняется нормальному закону, но становится нормальным, если взять в качестве переменной логарифм. конц-ии. Логнормальный закон распределения конц-ий элементов автор считает фундаментальным законом геохимии. Прямым следствием фундаментального закона является соотношение между средним содержанием элемента в породе и его наиболее часто встречающейся конц-ией, причем первое всегда больше, чем второе; разница определяется величиной дисперсии конц-ий. Дисперсия, вообще, различна для различных элементов и различных пород. Распределение многих элементов в хондритах оказывается сходным с распределением их в изверженных горных породах. Ю. Т.

19044. **Логнормальное распределение элементов. 2.** Аренс (The lognormal distribution of the elemets (2). A h r e n s L. H.), Geochim. et cosmochim. acta, 1954, 6, № 2/3, 121—131 (англ.)

Приводятся новые примеры логнормального распределения элементов: отношение K : Rb в обычных изверженных породах, Rb : Tl в калиевых минералах, Rb в биотите, Li в мусковите, Sr : Ca в известняках. Более детально обсуждается смысл закона логнормального распределения элементов. Приводится обзор литературы и критики. Подчеркивается, что этот закон лишь в общем и приблизительно выражает распределение элементов, и в ряде случаев возможны более или менее резкие отклонения от него, а также, иногда, возможно подобрать более точное приближение распределения элементов, нежели это дается логнормальным

законом. Двумя примерами иллюстрируется величина ошибки, если считать распределение элементов нормальным. Так, на основе нормального закона $^2/_3$ образцов диабаза Онтарио должны содержать от 58 до 230 частей на миллион Rb; если же взять распределение конц-ий 95% общего кол-ва Rb в диабазе, то нижний предел конц-ий оказывается отрицательным: распределение от 28 до 316 частей на миллион. Логнормальный закон дает для $^2/_3$ кол-ва в диабазе распределение конц-ий от 59 до 224 частей на миллион, для 95% — от 20 до 440 частей на миллион. Для олова в мусковите на основании нормального закона уже для $^2/_3$ нижний предел оказывается отрицательным; предсказания же, основанные на логнормальном законе распределения, находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом. Уделяется внимание значению дисперсии при определении содержания элементов в породах. Так, для получения одинаковой точности оценки содержания Ga (малая дисперсия), Zr (умеренная дисперсия) и Cr (высокая дисперсия) отношение кол-ва образцов, взятых для анализа, должно быть 1 : 7 : 60. Для логнормального закона распределения имеет место математич. соотношение: lg (содержание/наиболее часто встречающаяся конц-ия) = 1,15 (λ—дисперсия). Удовлетворительное совпадение этого выражения с экспериментом отмечается как дальнейшее подтверждение закона логнормального распределения элементов. Ю. Т.

19045. Логнормальное распределение элементов. Дискуссия. Чейес (The lognormal distribution of the elements: a discussion. Chayes F.), Geochim. et cosmochim. acta, 1954, 6, № 2/3, 119—120 (англ.)

Автор выступает против основного вывода Аренса о том, что логнормальное распределение конц-ий элементов в специфич. изверженных породах является фундаментальным законом геохимии и выдвигает следующие аргументы: 1) анализы, проведенные Аренсом, недостаточно точны; 2) логнормальный закон — не единственный закон, описывающий распределение элементов в породах; с неменьшей точностью распределение описывается, если взять куб. корень из нормального; 3) диаграммы, выражающие распределение, составлены Аренсом неправильно, так как в большинстве из них берется интервал, больший половины стандартного отклонения. Ю. Т.

19046. Изменение видманштедтовой структуры метеоритов при нагревании. Нокс (Alteration of the Widmanstätten structure of meteorites by heating. Knox Reed, Jr), Meteoritics, 1954, 1, № 2, 204—206 (англ.)

Известно, что железно-никелевые метеориты с видманштедтовой структурой из класса октаэдритов полностью видоизменяются при продолжительном нагревании до 800°. На примере минерала таенита автор показывает, что непродолжительное нагревание в пределах 900—1200° не оказывает заметного влияния на структуру из-за медленной диффузии атомов Ni. Однако продолжительное или часто повторяемое нагревание до т-р 700°, подобное тому, которое испытывает метеорит при приближении к Солнцу, приводит к полному видоизменению его структуры. Этим объясняется отсутствие октаэдрич. структуры у камаситов и таенитов. И. З.

19047. Преувеличение роли солнечной энергии в энергетике земной коры. [По поводу гипотезы В. И. Лебедева и Н. В. Белова о роли алюминия как геохим. аккумулятора солнечной энергии.] Коржинский Д. С., Изв. АН СССР, сер. геол., 1955, № 1, 52—64

Критикуются гипотезы (РЖГеол., 1955, 11353), согласно которым солнечная энергия поглощается при выветривании алюмосиликатов и служит основн. источником энергии эндогенных процессов, благодаря изменениям координации атомов Al. Показана ошибочность допущения, что с уменьшением координац. числа обязательно связано выделение энергии. Упрощение частных принципов Ле-Шателье дает авторам гипотез основание предположить систему, в которой при самопроизвольных процессах, идущих с понижением т-ры, накапливается энергия, освобождающаяся при процессах, идущих за счет повышения т-ры. Подобное допущение противоречит второму началу термодинамики и приводит к вечному двигателю второго рода. Доказывается незначительность тепловых эффектов р-ций, связанных с изменением координации Al. Г. Н.

19048. Изучение подвижности кислорода в силикатах и алюмосиликатах при помощи изотопного обмена. Донцова Е. И., Докл. АН СССР, 1955, 103, № 6, 1065—1067

Продолжение работы по изучению подвижности кислорода в минералах с применением первоначальной методики (РЖХим, 1955, 16186). Для опытов использовались порошки трех минералов — сфена, флогопита и альбита — с диаметром частиц 12 и 4 μ. Обмен проводился в интервале 500—1100° в течение различного времени. Во всех случаях наблюдается постепенное затухание интенсивности, отвечающее ур-нию: $\alpha = p\lg(\tau + a)/a$, где α — процент обмена по отношению к максимально возможному, τ — продолжительность обмена, *p* и *a* — константы выбранных условий в объектов. При т-ре 1100° к концу третьего часа обмен достигает: для Al_2O_3 89,0%, слюды 82,5%, сфена 71,0%, альбита 48,5% и для кварца 40,0%. Во всех минералах обмен практически заканчивается в течение 1 часа. Уменьшение процента обмена от слюды к кварцу автор связывает с изменением величины заряда алюмокремне-кислородного аниона, а также с кристаллич. структурой. Присутствие в решетке атомов кислорода, не входящих в состав кремне-кислородных тетраэдров (в слюде и сфене), повышает способность минерала к кислородному обмену. Для суждения об устойчивости кислорода по отношению к газовому гетерог. обмену в геологич. времени полученные данные для сложных алюмосиликатов менее достоверны, чем для простых окислов. Г. В.

19049. Исследование миграции бора в лессовидных отложениях юга УССР. Бурксер Е. С., Доплер Т. Ф. (Дослідження міграції бору в лесовидних відкладах півдня УРСР. Бурксер Є. С., Доплер Т. Ф.), Доповіді АН УРСР, 1955, № 5, 474—477 (укр., резюме русс.)

Бор определялся колориметрически хинализариновым методом. Содержание B в почвах и лессовидных отложениях до глубины 14—15 *м* превышает его кларк. Содержание B убывает с глубиной, с удалением от моря или от Сиваша. Высказано предположение, что источником B являются морские соли, переносимые ветром и атмосферными осадками. М. Я.

19050. Некоторые вопросы генезиса ртутных, сурьмяных и сурьмяно-ртутных месторождений Южной Ферганы. Невский В. А., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1955, № 5, 72—82

Автор отмечает характерную для Южноферганского сурьмяно-ртутного пояса выдержанность типа минерализации по простиранию и по вертикали, но быстрое изменение минерализации вкрест простирания. Это должно, повидимому, указывать на значительную отдаленность месторождений от магматич. очага. Г. В.

19051. К теории генезиса пегматитов. Никитин В. Д., Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1955, 30, № 2, 44—117

После детального критич. обзора существующих теорий пегматитообразования автор предлагает свою теорию, основанную на следующих принципах: 1) пегматиты возникли путем перекристаллизации обычных

магматич. пород и их метасоматич. преобразования; 2) это превращение происходило под влиянием постмагматич. р-ров, поступающих из глубины; 3) возникновение продуктов преобразования определялось тектонич. факторами и составом исходных пород; 4) весь процесс от начала до конца протекал в условиях открытой системы. Библ. 66 назв. Г. В.

19052. Генезис редкометальных гранитных пегматитов. Власов К. А., Изв. АН СССР, сер. геол., 1955, № 5, 54—71

После критич. обзора существующих гипотез, на основании переработки накопленного фактич. материала и привлечения новых данных, автор предлагает новую теорию пегматитообразования. Основная роль в формировании пегматитообразующих расплавов — р-ров, обусловливающих образование различных типов пегматитов, принадлежит эманационным процессам. Эти процессы обогащают магматич. расплав легколетучими и редкометальными соединениями, превращая его в фацию или фазу интрузии. Испарение и перенос солей редких элементов в водяных парах и токе других газов имеет большое значение в образовании пегматитов и конц-ии в них редких элементов. Этим объясняется образование гнезд ценных минералов в верхних частях пегматитовых тел и выделение сподумена и берилла раньше породообразующих минералов (микроклина и кварца). Легколетучие соединения, обладающие значительной теплоемкостью, снабжают ту часть интурзии, где они концентрируются, большим запасом тепловой энергии и приводят тем самым к более медленной кристаллизации расплава. Поэтому пегматитовые жилы всегда секут материнскую породу, и наиболее удаленные части пегматитовых тел всегда лучше раскристаллизованы. Автор считает неправильным сложившийся взгляд на пегматиты как остаточные магматич. образования. Библ. 16 назв. Г. В.

19053. О закономерности распределения свинца и цинка в породах Сусамырского каледонского гранитного комплекса (Центральный Тянь-Шань). Таусон Л. В., Певцова Л. А., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 6, 1069—1072

Дитизоновым методом определялось содержание Zn и Pb в 31 образце гранодиоритов, гранитов и гранит-аплитов из района трех хребтов: Северный Кавактау (I), Сарыкамыш (II) и Джумгол (III). Порфировидные гранодиориты содержат в III 1,4—2,2$\cdot 10^{-3}$ % Pb (средн. 1,9), во II и I 2,0—3,5 10^{-3} % (средн. 2,9 и 2,6), т. е. значительно выше кларкового. Содержание Zn в I, II и III приблизительно одинаковое: 3,2—8,1$\cdot 10^{-3}$ % (средн. 6,1; 4,6 и 6,7), в пределах кларка. В кислой интрузивной фации — розово-красных лейкократовых гранитах III кол-во Pb увеличивается до 2,3—3,5$\cdot 10^{-3}$ % Zn (средн. 2,9), а Zn уменьшается до 4,0—2,4$\cdot 10^{-3}$ % (средн. 2,8). Эта тенденция продолжается и в следующей более кислой фации — жильных гранит-аплитах I, II, III, где содержится 2,0—4,2$\cdot 10^{-3}$ % Pb (средн. 3,4) и 0,8—1,6$\cdot 10^{-3}$ % Zn (средн. 1,2). Таким образом, с уменьшением основности пород происходит замена Zn свинцом. Среднее отношение Zn/Pb в гранодиоритах: I 2,3, II 1,6 и III 3,5, в лейкократовых гранитах III 1,0 и в гранит-аплитах I, II и III 0,4. В породах, измененных низкотемпературными гидротермами, кол-во Pb и Zn резко повышенное, но отношение между ними может колебаться в самых различных пределах, указывая на большую подвижность этих элементов при постмагматич. процессах. Г. В.

19054. Химическое изучение японских редкоземельных минералов. XLV. Кейльгаунт. Кимура, Каваи, Моринага, Нагасима, Сибата (東洋産含稀元素鑛物の化學的研究（その 45）. 本邦産イットロくさび石について. 木村健二郎, 河合貞吉, 守永健一, 長島弘三, 柴田ヒサ), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 8, 692—694 (япон.)

Химическому анализу подвергнуты образцы кейльгаунта (иттротитанит) из четырех месторождений. Содержание TR составляет 0,75—8,53%. С увеличением содержания TR возрастает кол-во других полуторных окислов (Fe_2O_3 от 0,07 до 6,30; Al_2O_3 от 0,07 до 3,80%) в ущерб основным компонентам (SiO_2 уменьшается от 32,06 до 27,64; TiO_2 от 37,38 до 32,01; CaO от 25,84 до 19,54%). Во всех образцах имеется MgO (0,19—1,12%). В образце с миним. содержанием TR открыты: FeO (1,81%), MnO (0,02%), ZrO_2 (0,13%). В двух других образцах присутствуют Na_2O (0,31; 0,45) и K_2O (0,14; 0,21). Анализы отвечают ф-ле кейльгаунта: $CaTiSi(O,OH)_5$. Г. В.

19055. Распределение рассеянных химических элементов в четырех почвенных разрезах Вирджиния (Восточная Канада). Райт, Левик, Аткинсон (Trace element distribution in Virgin profiles representing four great soil groups. Wright J. R., Levick R., Atkinson H. J.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1955, **19**, № 3, 340—344 (англ.)

В четырех почвенных разрезах: подзолистом (I), буром подзолистом (II), серобуром подзолистом (III) и буром лесном (IV) определялись различными хим. методами Zn, Pb, Cu, Co, Mn и Mo. Результаты определения (в %): Zn 1—15$\cdot 10^{-5}$, Pb 6—108$\cdot 10^{-6}$, Cu 1—23$\cdot 10^{-6}$, Co 8—182$\cdot 10^{-7}$, Mn 2,5—13,8$\cdot 10^{-4}$, Mo 1,6—8,2$\cdot 10^{-7}$. Наибольшее кол-во Pb и Zn отмечается в горизонте A_0 разрезов I и II. В горизонтах A_0 и B тех же разрезов концентрируется Zn. В горизонте B всех разрезов отмечается самое высокое содержание Mo, а в B_2 — самое высокое содержание Co. Закономерность в распределении других элементов не обнаруживается. Г. В.

19056. Вмещающие породы — источник материала для минералов хрустальных звезд. Карякин А. Е., Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1955, **30**, № 2, 118—144

На примере изучения безымянных месторождений горного хрусталя, залегающих в кварцитах, метаморфич. сланцах, гранит-порфирах, плагиогранитах, диоритах и диабазах, автор доказывает, что во всех случаях кварцевые гнезда образовались путем выщелачивания кремнезема из вмещающих пород и переотложения при активном участии гидротермальных р-ров. Вместе с кварцем, в зависимости от состава пород, выделяются сфен, турмалин, серицит, хлорит, эпидот, цоизит, альбит, апатит и другие минералы. Ca и K обычно выносятся, и минералы их в жилах отсутствуют. CO_2 для образования карбонатов приносится гидротермальными р-рами. Большое кол-во минералов в жилах, по сравнению с вмещающими породами, автор объясняет наличием процесса разрушения наряду с процессом изменения, что приводит к образованию новых минералов с более простой хим. ф-лой. Г. В.

19057. О перемещенных минералах. Укловский А. С., Изв. АН УзССР, 1955, № 8, 37—41 (резюме узб.)

Автором вводится новое геохим. понятие: «перемещение минералов» — процесс, связанный со старением месторождения и существенно отличающийся от собственно метаморфизма. «Перемещенными» могут называться: породообразующие минералы с необычным сочетанием элементов; силикаты и алюмосиликаты, содержащие тяжелые металлы, электроотрицательную серу, SO_4^{2-}, Cl^- или CO_3^{2-}; необычные водн. силикаты (гидрогранат, гидроволластонит и др.); сульфаты, содержащие разной валентности серу; некоторые разновидности (клейофан) и генерации обычных минералов. По мнению автора, изучение перемещенных минералов позволяет правильно понимать условия образования месторождений полезных ископаемых. Г. В.

19058. **Стилолиты и мигрирующая нефть.** Шоб (Stylolites and oil migration. Shaub B. M.), J. Sediment. Petrol., 1953, **23**, № 4, 260—264 (англ.)

Образование стилолитов вероятно происходит при раннем диагенезе известковых отложений. При развитии стилолитов не обязательно происходит удаление нефтяных продуктов. В зависимости от условий диагенеза и структуры пустот в породе нефть может либо задерживаться в них, либо в большей своей части удаляться. М. К.

19059. **О находке данбурита.** Мельницкий В. В., Тр. гос. н.-и. ин-та горно-хим. сырья, 1955, № 2, 224—229

Исследовались свойства и генезис кальциевого боросиликата данбурита (I), встреченного в скарнированных верхнетриасовых известняках Сихотэ-Алиня. I приурочен к крупнозернистым скарновым породам, реже к полосчатым скарнам. В ассоциации с I — датолит и аксинит. I встречен в виде агрегатов крупных кристаллов ромбич. формы и в виде друз и щеток в пустотах породы бледноголубого цвета. В состав входят SiO_2 48,75, CaO 22,83, B_2O_3 26,27, Al_2O_3, Fe_2O_3, Na_2O, K_2O, F — десятые доли %. Хим. ф-ла $Ca[B_2Si_2O_8]$. Образование данбурита и датолита связывается автором с метасоматическим замещением известняков гидротермальными р-рами, содержащими B, Si, Fe, Al. Источник B — третичные гранодиоритовые интрузии, развитые в районе. Аксинит мог образоваться в результате метаморфизма полевошпатовых песчаников, подстилающих известняки. Содержание Al_2O_3 в них до 12,62%. И. К.

19060. **Стиллвеллит, новый редкоземельный минерал из Квинсланда.** Мак-Андрю, Скотт (Stillwellite, a new rare-earth mineral from Queensland. McAndrew J., Scott T. R.), Nature, 1955, **176**, № 4480, 509—510 (англ.)

Стиллвеллит (I), открытый в 1954 г. при исследованиях радиоактивных руд в северо-западном Квинсланде, встречается вместе с гранатом и другими минералами как продукт метасоматич. замещения известняковых отложений. Наблюдается в виде кристаллов до 5 *мм* в диаметре. I напоминает церит, от которого отличается более низким показателем преломления. Предварительные анализы I показали (в %): Sn_2O_3 58,4; B_2O_3 11,5; SiO_2 20,1; CaO 3,96; P_2O_5 2,58. Н. У.

19061. **Нерудные минералы в колчеданных залежах среднего Урала.** Лазаренко Е. К., Уч. зап. Львовск. ун-та, сер. геолог., 1954, 31, № 7, 5—61

Описаны 18 нерудных минералов горных пород и рудных тел колчеданных залежей Среднего Урала. Даются условия нахождения, оптич., хим., термич. и рентгеноструктурные характеристики. Все минералы разделяются на 3 генетич. группы: 1) связанные с процессами метаморфизма, более древними, чем Cu-Zn-оруденение (кварц, рутил, полевые шпаты, амфиболы, эпидот, хлорит, стильпномелан); 2) связанные с гидротермальными процессами, создавшими Cu-Zn-оруденение (кварц, кальцит, ксантофиллит, каолин, галлуазит, турмалин, барит); 3) возникшие за счет деятельности холодных вод при выветривании месторождений (гипс, малахит, азурит, сульфаты Cu и Fe, частично кальцит). Г. Н.

19062. **Двадцатый список названий новых минералов.** Спенсер (Twentieth list of new mineral names. Spencer L. J.), Mineral. Mag., 1955, **30**, № 230, 727—750 (англ.)

Список содержит 219 названий минералов, с указанием автора, года открытия, хим. ф-лы, месторождения и места, где опубликовано. В. Г.

19063. **Краевые фации дунита в свите Сиорар, района Сукер-топпен, Западной Гренландии.** Серенсен (The border relations of the dunite at Siorarssuit, Sukkertoppen district, West Greenland. Sørensen Henning.), Medd. Grønland, 1954, **135**, № 4, 47 (англ.)

Приводятся результаты анализов трех почти мономинер. пород: дунита, бронзита и флогопита. На основании их рассчитываются составы минералов — оливина, бронзита и флогопита — и определяется их ф-ла. В. В.

19064. **Мышьяковистая и безмышьяковистая медь.** Драйер (Arsenic and native copper. Drier Roy W.), Econ. Geol., 1954, **49**, № 8, 908—911 (англ.)

Протравливание отполированной поверхности образцов самородной меди р-ром 25 *г* $FeCl_3$, 25 *см*^{3} HCl и 100 *см*^{3} H_2O вызывает потемнение мышьяковистой меди. Степень почернения может служить критерием для определения содержания As. Форма и распределение потемневших участков дает возможность судить о способах образования мышьяковистой меди. В. В.

19065. **Химическое и минералогическое изучение глинистого материала в некоторых серобурых подзолистых почвах Миннесоты (США).** Колдуэлл, Фарнем, Хаммерс (A chemical and mineralogical study of clay materials from several gray-brown podzolic soils of Minnesota. Caldwell A. C., Farnham R. S., Hammers F. L.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1955, **19**, № 3, 351—354 (англ.)

Исследовано 4 почвенных разреза: 2 на лёссовых отложениях и 2 на валунных глинах. Глинистая фракция 0,5 μ, полученная путем механич. сепарации, была подвергнута хим., термич. дифференциальному и рентгеновскому анализам. Минералогич. состав: в основном монтмориллонит с разными вариациями примесей — иллита, кварца и каолинита. Хим. состав (в %): SiO_2 47,99—53,79, TiO_2 0,52—0,90, Al_2O_3 19,40—26,15, Fe_2O_3 9,52—13,59, MgO 2,04—2,64, CaO 0,25—2,45, Na_2O до 0,38, K_2O 1,11—2,96, P_2O_5 0,19—0,92, H_2O 7,09—9,67. Кол-во Al_2O_3 возрастает от горизонта A_1 к горизонту B_1 и затем к горизонту C уменьшается. Кол-во Fe_2O_3 постепенно возрастает от A_1 (9,52—10,89%) до C_2 (11,90—13,59%). В почвах над известковыми валунными глинами содержание Ca несколько повышенное. Содержание других окислов меняется без видимых закономерностей. Г. В.

19066. **Исследование F в фосфоритах и апатитах Грузии.** Мосешвили Я. П., Угулава М. М. (ფლუორის გამოკვლევა საქართველოს ფოსფორიტებსა და აპატიტებში. მოსეშვილი ი., უგულავა მ.), სტალინის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები. Тр. Тбилис. ун-та, 1954, № 52, 123—132 (груз.; резюме русс.)

Определено содержание F в 6 образцах апатитов и фосфоритов из трех месторождений Грузинской ССР простым методом, но требующим сложной аппаратуры и дорогих реактивов, представляющим комбинацию методов Тананаева, Марковой, Борковского и Порфирьева. Содержание F составляет: в Лечхумских фосфоритах 1,67—2,89%, Элдарских 2,24—2,62%, в Вакисджварском апатите 3,16%. Г. В.

19067. **Новые данные о фосфатизации верхнемеловых отложений Грузии.** Гиммельфарб Б. М., Нарчемашвили О. В., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 2, стр. 291—293

Среди отложений верхнемеловой туронской свиты «Мтавари», состоящей из чередующихся туфогенных, глинистых и известняковых пород, найдено несколько фосфоритных горизонтов с содержанием 3,5—30% P_2O_5. Фосфорит состоит из раскристаллизованной фосфатной массы с обломками порфиритов и туфов. В по-

доШве свиты песчано-глинистые породы также отличаются повышенной фосфатизацией (2—3% P_2O_5). Присутствие в составе свиты известняков с морской фауной, наличие глауконита и другие признаки указывают на морское происхождение осадков. Подводн. вулканич. излияния обусловили своеобразный литологич. состав свиты и способствовали перекристаллизации фосфатов. И. К.

19068. Наблюдения над консолидацией известковых отложений тропических районов: современная консолидация спикуль Альционарий. Рансон (Observations sur la consolidation des sédiments calcaires dans les régions tropicales: consolidation récente de spicules d'Alcyonaires. Ranson Gilbert), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 3, 329—331 (франц.)

Исследования извести морских организмов и наблюдения, производившиеся автором во Французской Океании, в Новой Каледонии и в Натранге (Вьетнам), приводят к выводу, в противоположность существующим мнениям, что консолидация известковых осадков пляжей в тропич. районах может происходить в необнажающейся из-под воды зоне, при отсутствии осаждения извести, обусловленного испарением. Отмирающая часть колоний альционарий, состоящая из органич. в-ва, и спикуль, тесно примыкающих друг к другу, подвергается воздействию бактерий, что приводит к «спаиванию» спикуль в точках их соприкосновения. При этом не наблюдается осаждения извести, и цемент в промежутках между спикулями отсутствует. В. В.

19069. Палеоэкологическое значение отношения стронция к кальцию в окаменелостях и осадках. Турекян (Paleoecological significance of the strontium-calcium ratio in fossils and sediments. Turekian K.), Bull. Geol. Soc. America, 1955, 66, № 1, 155—158 (англ.)

Рассмотрение причин изменения отношения Sr : Ca в известковых отложениях, в частности в окаменелостях нижнепермских известковистых глин свиты флорена (в Центральном Канзасе), приводит автора к выводу, что ведущим фактором в этом случае является соленость бассейна. Отношение Sr : Ca может служить палеоэкологич. показателем. В. В.

19070. Магний скелетов организмов находится только в решетке кальцита, арагонит его не содержит. Перине, Мишо (Le magnésium des squelettes des organismes marins ne se trouve que dans le réseau de leur calcite, l'aragonite restant toujours pure. Périnet Guy, Michaud Roger), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 6, 633—634 (франц.)

Исследования в рентгеновских лучах структуры скелетов морских организмов, построенных из кальцита, арагонита или их смесей (проанализировано 25 скелетов тайнобрачных, целентерат, бриозоа и др.), показывают, что Mg присутствует только в решетке кальцита. В. В.

19071. Песчаники с первичным цементом и их современные аналоги. Рок-Фролло (Les grès à ciment originel et leurs correspondants actuels. Rech-Frollo Marguerite), Compt. rend. Soc. geol. France, 1955, № 14—15, 377—380 (франц.)

Образование песчаников, характеризующихся полной изоляцией песчинок друг от друга, первичным цементом происходит: 1) на месте разрушения породы, из которой образуются и обломочные элементы и цемент (молассы, большинство песчаников флиша); 2) при одновременном поступлении к месту отложения обломочного материала и цемента, приносимых течениями, перегруженными мутью (граувакки, песчаники некоторых флишей, песчаники), и 3) при поступлении обломочного материала в среду, где образуется цемент (песчанистые фосфориты, железистые оолиты). Наличие песчаников с первичным цементом свидетельствует о сложности проблемы образования песчаников вообще и мобилизует на изучение современных явлений, которые могут соответствовать условиям образования песчаников с первичным цементом. В. В.

19072. Активные глины Словакии. Рацик, Грегор (Slovenské aktivne zeminy (I). Rácik J., Gregor M.), Chem. zvesti, 1955, 9, № 7, 414—436 (словац.; резюме русс., нем.)

На основании минералогич., физ., хим. и физ.-хим. изучения 7 средних проб из малоизученных месторождений Словакии выделено 3 минералогич. группы: галлуазитовая, монтмориллонитовая и иллитовая. Местами (средняя Словакия) группы взаимно смешиваются, но местами (Восточная Словакия) образуют сравнительно чистые типы. В зависимости от состава глины обладают керамич., фильтрационными и отбеливающими свойствами. Г. В.

19073. Петрографическое и химическое исследование бокситов района Маркушовце (Восточная Словакия). Конта (Petrografické a chemické studium bauxitů od Markušovců. Konta Jiří), Rozpr. Českosl. akad. věd, 1954, 64, № 4, 11—64 (чеш.; резюме русс., англ.)

В Карловом ун-те (Прага) произведено комплексное изучение маркушовецких бокситов. Применялись методы: микроскопич., дифференциальный термич., рентгеноструктурный, хим., полярографич. и спектральный. Состав бокситов — бёмито-каолинитовый с примесями гематита, глинистых минералов типа галлуазита-аллофана, серицита, хлорита, пирита, а также мелких окатанных валунков аргиллитов. Результаты 48 хим. анализов (в %): SiO_2 13,28—38,40, TiO_2 0,10—3,45, Al_2O_3 23,02—56,47, Fe_2O_3 8,48—31,84, H_2O^+ 9,76—13,82, H_2O^- 0,58—2,35. В 5 образцах полярографич. методом определено содержание V от 0,02 до 0,08%. Результаты спектрального анализа 26 образцов (в %): $n \cdot 10 — n \cdot 1$ Al, Fe, Si, Ti, Mg, Mn; $n \cdot 10^{-1} — n \cdot 10^{-2}$ K, Na, Ca, Ni (в 24 обр.), V, Cr; $n \cdot 10^{-3} — n \cdot 10^{-4}$ Ni (в 2 обр.), Cu, Pb, Ga; $n \cdot 10^{-5} — n \cdot 10^{-6}$ Sc (в 16 обр.), Zn (в 24 обр.), P, As, Co (в 1 обр.). На основании вышеприведенных данных считается, что бокситы образовались в период между нижним мелом и палеогеном в условиях отступающего мелового моря путем осаждения колл. частиц, приносимых водой с юга — из области латеризированных основных пород. Г. В.

19074. Особенности химического состава петрографических разновидностей углей Киргизской ССР. Харитонов Г. В., Усубакунов М., Пурикова В. П., Изв. АН Кирг. ССР, 1955, № 1, 13—21

На основании анализа хим. и петрографич. состава углей из 9 месторождений Киргизской ССР автор приходит к выводу, что одним из параметров, характеризующих особенности хим. состава ископаемого угля, является содержание в нем функциональных групп. Витрен, кларен и другие блестящие разности углей отличаются от дюреновых и фюзен-ксиленовых разностей повышенным содержанием фенольных и карбоксильных групп. Таким образом, по кол-ву функциональных групп можно судить о степени метаморфизма и особенностях структуры ископаемого угля. Г. В.

19075. Плюмбоярозит из Северной Киргизии. Вахрушев В. А., Зап. Всес. минералог. об-ва, 1954, 83, № 3, 246—249

Гнезда и линзообразные прослои плюмбоярозита обнаружены в зоне окисления сульфидных руд Таласского хребта. Вмещающие породы — нижнесилурийские известняки. Хим., термич. и рентгеновскому изучению подвергнута фракция минерала <0,005 *мм*, составляющая свыше 70% всех исследованных образцов. Хим. состав (в %): K_2O 0,21, PbO 18,46, CaO 0,90, MgO 0,27, CuO 0,08, ZnO следы, FeO 2,24, Fe_2O_3 40,02,

SO_3 27,67, P_2O_5 0,48 As_2O_5 0,12, SiO_2 0,21, H_2O^+ 9,26, H_2O^- 0,20, сумма 100,12. Эмпирич. ф-ла из данных анализа: $PbO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4,2\ SO_3 \cdot 6,2\ H_2O$ или (Pb, Ca, K)$O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$. Цвет минерала золотисто-желтый, под микроскопом в иммерсионных жидкостях желтовато-буроватый; в проходящем свете наблюдается отчетливый плеохроизм от желтовато-буроватого и желтого до почти бесцветного. Автор обращает внимание на образование плюмбоярозита в противопоказанных для него условиях большого кол-ва осадков. Г. В.

19076. О некоторых особенностях концентрации ниобия в нефелиновых сиенитах. Бородин Л. С., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 6, 1061—1063

Вводится понятие величины относительной конц-ии Nb в магматич. расплаве (K_0) и величины относительной конц-ии Nb в минерале-индикаторе ($K_и$). Образование в ходе процесса титановых и циркониевых минералов, содержащих Nb, приводит к уменьшению величины K_0, от которой в свою очередь зависит образование самостоятельных ниобиевых минералов. Вывод K_0 из данных $K_и$ и среднего содержания Nb, Ti и Zr в отдельных разностях нефелиновых сиенитов позволяет следить за поведением Nb в ходе процесса кристаллизации магмы. Г. В.

19077. Условия образования доломитов в лагунах. Савич-Заблоцкий К. Н., Вопр. минералогии осадочных образований, 1954, кн. 1, 16—31

Рассматривается вопрос образования доломитов в Бахмутской котловине. Воды пермского периода, стекавшие в лагуну, были карбонатно-щелочноземельного типа с преобладанием ионов Ca^{2+} и HCO_3^-, значительным кол-вом Fe и малым содержанием SO_4^{2-}, Cl^-, Mg^{2+}, Na^+ и K^+. Этот привнос поддерживал насыщ. $CaCO_3$ и обусловливал возможность образования доломитов. Библ. 43 назв. Г. В.

19078. К химической характеристике плиоценовых отложений Прибалханского района Юго-Западного Туркменистана. Али-заде А. А., Граждан П. Е., Изв. АН ТуркмССР, 1954, № 4, 11—21

В водных вытяжках 23 средних проб из 420 образцов плиоценовых отложений определялись: pH, CO_3^{2-}, HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+} и $Na^+ + K^+$. Все образцы из обнажений отличаются высокой степенью хлоридно-натриевого засоления. Величина сухого остатка в них колеблется от 1,84 до 6,28%. По степени засоления: акчагыл > апшерон > красноцвет. Р-ция слабощел., pH 7,44—7,80. В нижних горизонтах величина сухого остатка составляет 0,082—0,308%; резко повышенная щелочность (pH 8,74—9,45) связана с присутствием CO_3^{2-}. Из этих данных автор делает вывод о существовании в Прибалханской депрессии двух обособленных геохимич. зон. Г. В.

19079. Материалы по изучению люминесценции минералов. III. Соли кислородных кислот. Барсанов Г. П., Шевелева В. А., Тр. Минерал. музея (АН СССР), 1954, 6, 29—48

В различных максимумах Уф-излучения и в вакуумной катодной ячейке изучен фотолюминесцентный эффект на 955 образцах минералов, относящихся к следующим классам солей кислородных к-т: сульфатам, фосфатам, арсенатам, ванадатам, боратам, хроматам, вольфраматам, молибдатам, антимонатам и нитратам. Применяемая методика описана в предыдущих сообщениях (Тр. Минерал. музея, 1952, № 4; сообщение II, РЖХим, 1955, 45373). Явление люминесценции зафиксировано для 41 минер. вида (в том числе для 24 минералов впервые): 3 арсенатов, 16 сульфатов, 10 фосфатов, 9 боратов, 1 фольфрамата, 1 молибдата и 1 нитрата. Минералы люминесцирующие в Уф-лучах (λ 3200—2800 A): белым светом — англезит, барит, гипс, глауберит, колеманит, лёвигит, ледгиллит (фосфоресцирует), целестин (фосфоресцирует); розовым светом — англезит, апатит, гипс; оранжевым светом — гипс, миметезит, тарбутит, триплит, шеелит; желтым светом — англезит, апатит, барит, баритоцелестин, гипс, колеманит, купрошеелит, ланаркит, ледгиллит, миметезит, пикрофармаколит, пироморфит, повеллит, целестин, шеелит; зеленым светом — гипс, ноганнит, циппеит, уранопилит; голубым светом — амблигонит бакерит, барит, бура, вавеллит, вантгоффит, гипс, говлит, гуано, индерборит, инноит, калинит, кернит, пандермит, селитра, тамаругит, тенардит, тинкал, фосфат алюминия, целестин, церулеолактит, шеелит, эпсомит; фиолетовым и сиреневым светом — апатит, эпсомит. Минералы, люминесцирующие в катодных лучах: амблигонит, англезит, апатит, бакерит, барит, баритоцелестин, бура, вавеллит, вантгоффит, гипс, глауберит, говлит, гуано, индерборит, инноит, ноганнит, калинит, кернит, колеманит, купрошеелит, ланаркит, лёвигит, ледгиллит, миметезит, пандермит, пикрофармаколит, пироморфит, повеллит, селитра, тамаругит, тарбуттит, тенардит, тинкал, триплит, уранопилит, фосфат алюминия, целестин, церулеолактит, циппеит, шеелит, эпсомит. Г. В.

19080. Гранулиты и милониты района гор Сан-Габриэль и каньонов Кукамонга и Сан-Антонио в Калифорнии. Сюй (Granulites and mylonites of the region about Cucamonga and San Antonio Canyons, San Gabriel Mountains California. Hsu K. Jinghwa), Univ. Calif. Publs. Geol. Sci., 1955, 30, № 4, 223—352 (англ.)

19081. По поводу статьи Гуммеля: «Несколько замечаний о железной слюде из Спишско-Гемерской области». Покорный (K článku: ing. dr. Vratislav Hummel: Několik poznamek o železné slídě ze Spi sko-Gemerské oblasti. Pokorny J.), Rudy, 1955, 3, № 8, 252 (чеш.)

Отмечается ряд методич. ошибок в работе Гуммеля. В. С.

19082. Распространенность элементов в природе и периодическая система Д. И. Менделеева. Диогенов Г. Г. (自然界中元素的分佈和門捷列夫週期系. Г. Г. 狄歐季諾夫), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 7, 409—413, 442 (кит.)

См. РЖХим, 1954, 37554.

19083. Выветривание сульфидных минералов. II. Сульфидные руды из рудника Огоя. Охаси (硫化鑛物の風化(第 2 報). 尾小屋鑛山產硫化鑛石について. 大橋茂), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, 74, № 11, 901—903 (япон.)

Описывается процесс окисления сульфидных минералов (пирит, халькопирит, галенит и сфалерит) в руднике Огоя (префектура Исикава). Часть I, РЖХим, 1954, 41072. Г. В.

19084. Некоторые вопросы минералогии осадочных образований Лазаренко Е. К., Вопр. минералогии осадочных образований, 1954, кн. 1, 3—15

Обзор. Библ. 32 назв. Г. В.

19085. Распределение марганца в донных отложениях Охотского моря. Остроумов Э. А., Изв. АН СССР, сер. геол., 1955, № 5, 83—88

В донных осадках Охотского моря, собранных Ин-том океанологии АН СССР, колориметрич. методом, а в случае большого содержания объемным методом производилось определение Mn. Результаты, нанесенные на карту, выявили ряд обогащенных зон. Зоны с наибольшим содержанием Mn — от 1,0 до 2,0% и выше — приурочены к району Южной глубоководной впадины и впадины Дерюгина, где развиты преимущественно тонкие глинистые и глинисто-диатомовые илы. В ходе первичной стадии диагенеза илов установлено переме-

щение Mn, главным образом, в 4-валентной форме из нижних горизонтов в верхние и накопление его в кол-ве до 3,07%. В районе впадины Тинро максим. конц-ия Mn составляет 0,1—0,5%, что вызвано значительной примесью в илах диатомового материала. Зоны с таким же содержанием расположены у западного побережья Камчатки, в районе Курильских островов и в районе возвышенности Академии наук, где получили развитие песчаные и песчано-алевролитовые осадки вулканич. происхождения. Осадки остальной части моря содержат < 0,1% Mn, причем у восточного побережья о. Сахалина (терригенный обломочный материал) эта величина снижается до 0,003%. Таким образом, основная часть Mn поступает в море с терригенным стоком и продуктами вулканич. деятельности. Из биологич. факторов заметное влияние оказывает только фитопланктон. Библ. по геохимии Mn 33 назв. Г. В.

19086. О карбонатном равновесии в почвенных растворах. (Методы исследования.) **Крюков П. А., Шульц Н. Е.**, Гидрохим. материалы, 1955, 23, 110—137

Определение $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ производится прямым или обратным потенциометрич. титрованием (ПТ) со стеклянным электродом или титрованием с индикатором метиленово-голубой—метиленово-красный, с удалением CO_2. В присутствии солей нелетучих слабых к-т обратное титрование ведется до первоначального значения pH р-ра. Исследовано влияние этих к-т при ПТ р-ров $NaHCO_3$ с добавлением $KHC_8H_4O_4$, $Na_2B_4O_7$ и K_2SiO_3, а также различных почвенных р-ров. Показано, что pH р-ров $NaHCO_3$ в сильной степени зависит от конц-ий посторонних электролитов и что поэтому определение CO_2 титрованием до «бикарбонатной» точки (напр. с фенолфталеином) ненадежно. CO_3^{2-} вычисляется из результатов определений общей CO_2 и $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ или HCO_3^-. Общая CO_2 определяется выдуванием из подкисленного р-ра и поглощением при циркуляции в замкнутой системе р-ром $Ba(OH)_2$. HCO_3^- определяется также выдуванием после добавления $BaCl_2$. Изменение конц-ии р-ра $Ba(OH)_2$ определяется титрованием р-ром HCl с индикатором крезоловым красным — тимолово-голубым или по изменению электропроводности с применением спец. сосудов для поглощения и кондуктометрич. установки с осциллографом (РЖХим, 1955, 21043, 40399). П. К.

19087. Воды ювенильные или воды ископаемые? **Пьеруччини** (Eaux juvéniles ou eaux fossiles. **Pieruccini Renzo**), Rev. pathol. gén. et compar., 1955, 55, № 665, 283—293 (франц.)

Гипотеза ископаемого происхождения термальных вод выдвигается как хорошо согласующаяся с современным развитием геофизики, геохимии и идей о процессах геосинклинального горообразования. При расплавлении магмой экзогенных пород происходит освобождение содержащихся в них ископаемых (пропитывающих и конституционных) вод, которые, возвращаясь на поверхность, присоединяются к ювенильным и фреатич. водам. Кол-ва ископаемой воды, освобождающейся при воздействии магмы на осадочные породы, таковы, что ими можно объяснить продолжительность и устойчивость действия значительных по дебиту термальных источников. В. В.

19088. Материалы по гидрохимии водоемов Молдавии. **Гримальский В. Л., Фридман А. Х.**, Тр. Кишеневск. с.-х. ин-та, 1955, 5, 5—37

Исследование гидрохим. режима рек Днестра, Прута с притоками, малых рек и водоемов на юге Молдавии, главным образом для выяснения возможностей их рыбохозяйственного использования. П. К.

19089. Графический метод изображения химического состава поверхностных вод. **Форш Т. Б.**, Гидрохим. материалы, 1955, 24, 93

Разработан метод наглядного сопоставления данных массового анализа хим. состава поверхностных вод. Принцип метода состоит в построении угловой диаграммы на основе абс. величин общей минерализации с соблюдением разграничения на анионы и катионы. График-диаграмма дает наглядное изображение процентного состава воды. Применение графич. метода облегчает нахождение основных типов ионного состава поверхностных вод, помогает выявить наличие переходных типов и дает возможность охарактеризовать отдельные группы водн. объектов по их ионному составу. А. Ф.

19090. Методика определения ионов фтора при гидрохимическом анализе. **Зенин А. А.**, Гидрохим. материалы, 1955, 24, 68—70

См. РЖХим, 1955, 19043.

19091. Колориметрический торийализариновый метод определения ионов фтора. **Зенин А. А.** В сб.: Современные методы химического анализа природной воды, М., Изд-во АН СССР, 1955, 99—102

См. РЖХим, 1955, 19044.

19092. Количественное определение различных форм железа в природных водах. **Шидловская-Овчинникова Ю. С.**, Гидрохим. материалы, 1955, 24, 33—35.

См. РЖХим, 1953, 5135.

19093. К вопросу о микрохимическом определении кальция в природной воде. **Горбенко Ф. П.**, Гидрохим. материалы, 1955, 24, 36—38

Осаждение CaC_2O_4 проводят из р-ра HCl. В центрофужную пробирку помещают 1 *мл* воды (0,07—0,4 *мг* Ca) и подкисляют 1 каплей конц. HCl. Затем добавляют 2 капли метилового красного и 1 *мл* насыщ. р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$. Р-р нейтрализуют 1%-ным NH_4OH до pH 6,2, по переходу окраски метилового красного в желтый. Жидкость центрифугируют и промывают осадок 3 *мл* насыщ. р-ра CaC_2O_4 (4 раза). Промытый осадок растворяют 1 *мл* 8%-ного р-ра H_2SO_4. Р-р подогревают на водяной бане и горячий титруют 0,01 н. $KMnO_4$ до розовой окраски. Колориметрируют со шкалой стандартов, приготовленной из основного фуксина. Присутствие Mg (свыше 1,5 *г/л*) и Fe^{2+} (свыше 250 *мг/л*) мешает определению Ca. При наличии Mg производят переосаждение. Fe^{2+} окисляют 3%-ным р-ром H_2O_2 до Fe^{3+}. Точность метода 1—2% в сторону увеличения. А. Ф.

19094. Значение величины pH при меркуриметрическом определении ионов хлора. **Номикос Л. И.**, Гидрохим. материалы, 1955, 24, 51—52

При определении Cl^- важную роль играет pH. Подкисление кол-вом к-ты по прописи не учитывает начальное значение pH р-ра и его буферность. Отдельные авторы дают различные оптимальные значения pH 1,5—2. Достижение нужной величины pH проводят с индикатором бромфеноловый синий (I) или со смешанным индикатором дифенилкарбазон-бромфеноловый синий (II). Конечная величина pH титруемого р-ра зависит от pH р-ра азотнокислой ртути (III) и его кол-ва. Значение pH III должно быть ниже оптимального. Для получения 0,025 н. р-р III (pH = 2,24) : 4,171 *г* $Hg(NO_3)_2 \cdot 0,5\ H_2O$ растворяют в 25 *мл* воды, содержащей 0,4 *мл* конц. HNO_3 и доводят до 1 *л*. Смешанный индикатор II готовят растворением 0,5 *г* дифенилкарбазона и 0,05 *г* I в 100 *мл* этилового спирта. Методика титрования: к 50 *мл* р-ра прибавляют 10 капель II. При фиолетовой или розовой окраске добавляют 0,05 н. HNO_3 до желтой; при желтой или оранжевой окраске добавляют по каплям 0,025 н. NaOH до фиолетовой, затем 0,05 н. HNO_3 до желтой. Прибавляют еще

0,5 *мл* 0,05 н. HNO_3 и титруют р-ром $Hg(NO_3)_2$ до перехода окраски в сине-фиолетовую. Величина pH оттитрованного р-ра колеблется от 3,3 до 3 в зависимости от конц-ии хлоридов. При конц-ии хлоридов от 10 до 1 *мг-экв/л* ошибка $\pm 0{,}40\%$. А. Ф.

19095. **Методика определения неустойчивых компонентов непосредственно у водоисточника при региональных гидрогеологических исследованиях.** Соколов И. Ю., Кузнецова З. И., Гидрохим. материалы, 1955, 24, 15—18

При исследовании неустойчивых компонентов применяют сухие реактивы. Для определения pH готовят таблетки из 0,0134 *г* бромтимолового синего, 0,0034 *г* метилового красного, 0,0018 *г* KOH и 20,00 *г* сахарной пудры. Вес таблетки 0,1 *г*. Интервал определения 4,2—8,0 pH. Точность 0,1. При определении закисного и окисного Fe вносят в пробу 0,2 *г* $KHSO_4$, затем таблетки. Таблетки для Fe^{2+} готовят из 1,00 *г* красной кровяной соли и 9,00 *г* сахарной пудры. Вес 0,1 *г*. Интервал определения 2—20 *мг/л*. Для Fe^{3+} применяют KCNS в кол-ве 0,1 *г*, штампуя его между слоями KCl (0,05 *г*). Интервал определения 0,1—3 *мг/л*. NO_2 определяют с таблетками реактива Грисса (0,01 *г* α-нафтиламина, 0,10 *г* сульфаниловой к-ты, 0,89 *г* виннокаменной к-ты и 9,00 *г* сахарной пудры). Вес 0,1 *г*. Интервал определения 0,01—0,2 *мг/л*. Для определения растворенного O_2 на 20—30 *мл* воды вносят 30 *мг* NaOH, 20 *мг* KJ и 50 *мг* $MnSO_4$. Для растворения осадка прибавляют 0,2 *г* $KHSO_4$. Точность 0,5—1 *мг/л* O_2. H_2S определяют с парааминодиметиланилином (0,125 *г* последнего растирают с 9,875 *г* K_2SO_4) и р-ром железоаммиачных квасцов (6,5 *г* квасцов растворяют в 100 *мл* дистилл. воды, добавляют 85 *мл* конц. H_2SO_4, доводят водой до 250 *мл*). При конц-ии H_2S более 7 *мг/л* пробу фиксируют таблеткой (0,417 *г* KJO_3 растирают с 9,582 *г* KJ). Вес 0,5 *г*. Одна таблетка связывает 10 *мг* H_2S. А. Ф.

19096. **Критический обзор существующих ГОСТ по методам химического анализа воды.** Соколов И. Ю., Гидрохим. материалы, 1955, 24, 59—61

Существующие ГОСТ по методам хим. анализа воды требуют пересмотра или уточнения. Следует внести в ГОСТ некоторые методы гидрохим. анализа, разработанные в последние годы. ГОСТ содержат противоречивые положения, просчеты и опечатки. Целесообразнее, чем рекомендуемая в ГОСТ, система вычислений по нормальностям р-ров. В различных ГОСТ часто даются самые разнообразные конц-ии одних и тех же реактивов без достаточных оснований. Ряд методов, рекомендованных ГОСТ, вообще нельзя признать удовлетворительными. Для переработки и уточнения ГОСТ следует создать спец. комиссию, возглавляемую представителями Гидрохим. ин-та АН СССР. А. Ф.

19097. **Применение трилонометрии для определения агрессивности природных вод.** Зенин А. А., Гидрохим. материалы, 1955, 24, 49—50

Агрессивность природных вод определяют по разности между величинами жесткости до и после взаимодействия воды с карбонатом кальция. Определение жесткости проводят трилонометрич. методом. Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} оттитровывают р-ром трилона Б в присутствии индикатора хром сине-черного. Точность определения агрессивной углекислоты этим методом такая же, как и по изменению щелочности. А. Ф.

19098. **Определение кальция в природных водах комплексометрическим титрованием в присутствии мурексида как индикатора.** Фесенко Н. Г. Гидрохим. материалы, 1955, 23, 158—164

См. РЖХим, 1955, 21433.

19099. **Окисление и восстановление в гидрохимии.** Эристави Д. И., Гидрохим. материалы, 1955, 24, 27—29

См. РЖХим, 1956, 3699

19100. **Исследование глубинных вод.** Янак (Výzkum hlubinných vod. Janák Jaroslav), Vesmír, 1955, 34, № 6, 190—191 (чеш.)

Популярная статья. В. С.

19101. **Минерализация воды бассейна Эльбы в Чехословакии.** Червенка, Ганушова (Mineralisace toků v povodí českého Labe. Červenka R., Hanušová J.), Voda, 1954, 34, № 11, 339—343 (чеш.)

См. также: Радиоактивность 18435, 18445. Структура и состав воды, минералов и пород 18575, 18576, 18653, 18860, 19953. Анализ минералов, почв, пород, природных вод и воздуха 19476, 19480—19482, 19505, 19510, 19512, 19518, 19521, 19522, 19558, 19560, 19565, 19566, 19578, 19587, 19590, 19600, 20130, 25131, 20154. Распределение элементов в природ. объектах 20182. Синтез минералов 19016. Др. вопр. 19023, 20107, 20108, 20119, 20120, 20122, 20147, 20186, 21325

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

19102. **Пропаргильная перегруппировка. VI. Образование и структура димерной кислоты, найденной в продуктах карбонизации магнийорганических соединений, получаемых из первичных пропаргильных бромидов.** Уотиз, Маттьюс (The propargylic rearrangement. VI. The origin and structure of the dimeric acid found in the carbonation products of Grignard reagents from primary propargylic bromides. Wotiz John H., Matthews Joseph S.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 2, 155—170 (англ.)

Показано, что так называемая димерная к-та (I), образующаяся наряду с алленовой (II) и ацетиленовой к-тами (III) при карбонации гептин-2-илмагнийбромида (IV), представляет собой лактон α, γ-дибутил-α-карбокси-β-метил-β-окси-γ,σ-гексадиеновой к-ты. I образуется во время карбонизации в результате взаимодействия IV с броммагниевой солью II. При медленном добавлении сухого льда к IV наблюдаются бо́льшие выходы I (17%), чем при обратном порядке смешения (0,8%). II и I образуются при карбонизации IV обычно в соотношениях от 28 : 1 до 5 : 1. Если перед карбонизацией добавлять чистую II, то соотношение II : I составляет 1 : 1. Эти факты подтверждают, что II образуется раньше, чем I. Приведена методика карбонизации, позволяющая получать I с выходом 42,5%, т. пл. 99—100° (из петр. эф.). Чистые образцы I устойчивы при $\sim 20°$. Судя по ИК-спектру, в молекуле I имеется алленовая группировка (1930 $см^{-1}$), очевидно, $C_4H_9C = C = CH_2$, а также связанный гидроксил (3000 $см^{-1}$) и одна свободная группа COOH (1740 $см^{-1}$): с CH_2N_2 образуется монометиловый эфир. Поскольку вторая карбоксильная группа не свободна, в молекуле имеется лактонная группировка. I декарбоксилируется

при плавлении, что свидетельствует о наличии карбонила или карбоксила у α-углеродного атома. При озонировании I образуется смесь неидентифицированных продуктов. При гидрировании I поглощается 2 моля H_2. Продукт гидрирования (V) не имеет алленовых связей, содержит одну незамещ. группу COOH и лактонное кольцо. При декарбоксилировании V образуется с выходом 83% смесь лактона и α,β-ненасыщ. к-ты; последнюю частично удаляют с помощью Na_2CO_3. Оставшийся продукт (VI) ведет себя как монокарбоновая к-та при титровании NaOH; при подкислении получаемой Na-соли регенерируется VI. Наличие лактонной группировки (очевидно в β-положении) в VI подтверждается его восстановлением в диол (VII) с помощью $LiAlH_4$, а также ИК-спектром (имеется линия 2700 *см*$^{-1}$, характерная для связанного гидроксила, отсутствуют линии, характерные для свободных гидроксильной и карбоксильной групп); VII легко теряет одну оксигруппу, связанную, очевидно, с третичным углеродным атомом. При взаимодействии VI с CH_2N_2 лактонное кольцо раскрывается и образуется, повидимому, смесь двух изомерных эфиров, различающихся положением двойной связи. При гидрировании этой смеси поглощается 0,8 моля H_2. В продуктах гидрирования содержится насыщен. эфир с сильно разветвленной структурой, судя по тому, что его не удается омылить 20%-ным KOH. На основании полученных результатов I приписана структура $CH_2 = C = C(C_4H_9)$-$CH(CH_3)C — C(C_4H_9)(COOH)COO$. Приведены схема образования I (наряду с II и III) при карбонизации IV, а также схемы вышеописанных превращений I. Сообщение V см. РЖХим, 1954, 26956. А. Ф.

19103. Сопряжение двойной связи с ароматическим ядром. XXVIII. Новые наблюдения над *бис*-аддуктами малеинового ангидрида с замещенными стиролами. Лора-Тамайо, Мартин-Панисо, Пинар (Conjugacion de un doble enlace con un nucleo aromatico. XXVIII. Nuevas observaciones sobre los bisaductos de anhidrido maleico con estiroles sustituidos. Lora Tamayo M., Martín Panizo F., Pinar M.), An. Real. soc. española, fís. y quím., 1953, 49B, № 11, 701—706 (исп.; резюме англ.)

В продолжение работ по выяснению структуры *бис*-аддукта (I) малеинового ангидрида с *о*-анетолом (An. Real. soc. española fís. y quím., 1951, 47, 819; Bruckner и др., J. Organ. Chem., 1951, 16, 1481) I омылен (5 н. щелочь, нагревание 15 мин.) до к-ты $C_{18}H_{20}O_9$ (II), дигидрат, т. пл. 234° (разл.; из воды); безводн. к-та (после сушки 8 час. при 0,5 *мм*), т. пл. 234—235° (разл.); тетраметиловый эфир II (метанольно-эф. р-р CH_2N_2), т. пл. 151—152° (из сп.); диимид [I, $(NH_4)_2CO_3$, лед. CH_3COOH, нагревание до кипения], т. пл. 279—280° (разл.; из CH_3COOH), *бис*-фенилимид (I, анилин, нагревание 1 час), выход 86%, т. пл. 263—265° (разл.; из лед. CH_3COOH); при всех превращениях I группа OCH_3 не отщепляется. При омылении *бис*-аддукта малеинового ангидрида с 1,4-диметоксипропенилнафталином (20%-ная щелочь, нагревание 25 мин.) также не происходит потеря группы OCH_3 и образуется к-та $C_{22}H_{22}O_8$, т. пл. 262—265° (после осаждения сп. из р-ра в этилацетате). Проведен сравнительный озонолиз (в $CHCl_3$) I, II (—10°, 10 час.), тетралина (III) (—15°, 16 час.) и аддукта (IV) малеинового ангидрида с циклогексадиеном (—10°, 7 час.) При этом III, помимо продуктов озонолиза, глиоксаля (V) и формальдегида, образует значительное кол-во α-тетралона, а I дает метиловый эфир глиоксиловой к-ты (VI), что подтверждено превращением VI в оксим и восстановлением оксима посредством $LiAlH_4$ до β-аминоэтанола. II дает V, а IV образует устойчивый озонид $C_{10}H_{10}O_8$, т. пл. 130° (разл.). Обработка последнего водой (24 часа при ~20°, нагревание 15 мин.) приводит к к-те, которая после этерификации (CH_2N_2) и обработки гидразингидратом (кипячение 6 час.) дает тригидразид циклогексантрикарбоновой-1,2,3 к-ты, т. пл. 270° (разл.). Обработка I в $C_6H_5NO_2$ посредством $AlCl_3$ (Alder, Wolff O., Liebigs Ann. Chem., 1952, 576, 182) в течение 6 час. приводит к продукту $C_{17}H_{18}O_7$, не содержащему группы OCH_3, т. пл 313—320° (разл.). На основании полученных результатов авторы считают для I наиболее вероятной тетралиновую структуру (Ia). Л. Я.

19104. Исследование соединений, родственных витамину B_1. 10. Строение дитиоуретана с замещенным азотом (3). Ёсида, Уноки (Vitamin B_1関係化合物の研究（第 10 報）, N-置換 Dithiourethane の構造について. その3. 吉田茂鵜木葎), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, 73, № 6, 627—631 (япон.)

Исследованием ИК-спектров показано, что конденсация солей N-[2-метил-4-аминопиримидил-(5)]-метилдикарбаминовой к-ты $H_2NC = NC(CH_3) = NCH = CCH_2$-NHCSSH (I) или 2-метил-4-аминометилпиримидина $H_2NCH_2C{=}CHN{=}C(CH_3)N{=}C(NH_2)$ (II), CS_2 и NH_3 с производными γ-ацето-γ-хлорпропилового спирта $CH_3COCHClCH_2CH_2R$ (III), где R=OH (IIIа), CH_3COO (IIIб), C_6H_5COO (IIIв) и $ClCH(CH_2)_2OC(CH_3)O$ (IIIг), приводит к 2-метил-2-окси (ацетокси, бензокси)-тетрагидрофурил-(3)-N-[2-метил-4-аминопиримидил-(5)]-метилдитиокарбаминовой к-те $H_2NC{=}NC(CH_3){=}NCH{=}$ $= CCH_2NHCSSCH —CH_2CH_2OC(CH_3)R$ (IV), где R=OH (IVа)], CH_3COO (IVб), C_6H_5COO (IVв) или 2-метил-2[α-метил-β-хлортетрагидрофурил-(α)-окси]-тетрагидрофурил-(3)-N-[2′-метил-4-аминопиримидил-(5′)]-метилдитиокарбаминовой к-те [IV, где $R{=}ClCH(CH_2)_2OC(CH_3)O$ (IVг)]. Вероятно, что IV образуется через стадию неустойчивых производных α-ацетопропил-N-[2-метил-4-аминопиримидил-(5)]-метилдитиокарбаминовой к-ты (V). Ранее высказанное предположение о таутомерии III (см. сообщение 9, РЖХим, 1956, 6950) оказалось ошибочным. Образование IV и V объясняется анионотропным механизмом. При действии III на соли N-[2-метил-4-оксипиримидил-(5)]-метилдитиокарбаминовой к-ты получается 2-метил-2-окситетрагидрофурил-(3)-N-[2-метил-4-оксипиримидил-(5)]-метилдитиокарбамат (VI). Для IVа, IVб, IVв и IVг в ИК-спектрах не обнаружено частоты 5,90 μ, характерной для CO-группы, однако были найдены частоты соответственно 9, 12, 8,85, 9,04 и 9,03 μ, свойственные O-атому тетрагидрофуранового цикла. Для VI, наряду с частотой 9,40 μ, обнаружена также частота 5,90 μ. Наличие этой частоты объясняется присутствием OH-группы в положении 4 пиримидинового кольца, способной превращаться в кетогруппу. Н. Г.

19105. Нитрон-енгидроксиламинная таутомерия *бис*-фенилнитрона малондиальдегида. Тезинг, Михель (Nitron-Enhydroxylamin-Tautomerie beim Malondialdehyd-*bis*-phenylnitron. Thesing Jan, Michel Gerd), Angew. Chemie, 1955, 67, № 17—18, 516 (нем.)

Доказана таутомерия *бис*-фенилнитрона малондиальдегида: $C_6H_5N({\to}O){=}CHCH_2CH{=}N({\to}O)C_6H_5$ (I) ⇄

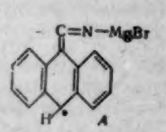
$\rightleftarrows C_6H_5N(OH)CH{=}CHCH{=}N(\rightarrow O)C_6H_5$. Монохлоргидрат I (II) получен из 1 моля метилтриэтилацеталя малонового диальдегида, 2 молей фенилгидроксиламина и 1 моля 2 н. HCl нагреванием до 80°. Выход II 76%, т. пл. 184° (из сп.). Из II получают нейтр-цией 2 н. NaOH свободный I, т. пл. 144,5° (из абс. сп.). I амфотерен, растворяется в 2 н. NaOH и Na_2CO_3 р-ре, а также в 2 н. HCl с желтой окраской. УФ-спектр II в CH_3OH аналогичен спектру хлоргидрата дианила малондиальдегида (III); спектр I мало отличается от спектра III, что доказывает наличие у I и II тех же хромофоров, что и у катиона III. УФ-спектр Na-соли I мало отличается от спектров I и II. Авторами предложено назвать этот вид таутомерии нитрон-енгидроксиламинной таутомерией. С. Б.

19106. Конфигурация α-метоксиадипиновой кислоты. Нойс, Канфильд (The configuration of α-methoxyadipic acid. Noyce Donald S., Canfield James H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 14, 3630—3632 (англ.)

Ранее (см. РЖХим, 1955, 16431) осуществлен переход от (—)-*цис*-3-оксициклогексанкарбоновой к-ты к (—)-α-метоксиадипиновой к-те (I). В настоящей работе устанавливается стереохим. взаимосвязь (—)-I с глицериновым альдегидом (II). *d, l*-I получена из γ-бутиролактона (III) через α-бромадипиновую к-ту (IV) путем ее этерификации диазометаном, обработки CH_3ONa и гидролизом полученного диметилового эфира I. Разделение *d, l*-I на антиподы осуществлено через цинхонидиновую соль. Восстановлением (+)-I получают (+)-2-метокси-1,6-гександиол (V): V превращен (восстановлением *бис-п*-толуолсульфоната действием $LiAlH_4$) в (+)-2-метоксигексан (VI). Для (—)-VI ранее была установлена конфигуративная связь с D-(+)-II. Обработкой III абс. спиртом, насыщ. HCl, получают этиловый эфир γ-хлормасляной к-ты, выход 91%, т. кип. 94—95° / 37 *мм*, n_D^{25} 1,4298. Из него малоновым синтезом получают диэтиловый эфир α-карбэтоксиадипиновой к-ты, выход 73%, т. кип. 134—137°, n_D^{25} 1,4362, омылением которого выделена α-карбоксиадипиновая к-та (VII), выход 92%, т. пл. 136—140° (выделение CO_2). К суспензии 0,82 моля VII в 700 *мл* эфира при 25° медленно добавляют р-р Br в 700 *мл* CCl_4, получают α-бром-α-карбоксиадипиновую к-ту, выход 95%, декарбоксилирующуюся в течение 1 часа при 135—140° до IV, выход 75%, т. пл. 118—121° (из эф.-CCl_4); при декарбоксилировании частично отщепляется HBr. Этерификацией при помощи CH_2N_2 и последующим омылением спирт. р-ром NaOH получают неочищ. *dl*-I, выход 77%, т. пл. 76—79° (из бал.-изопропиловый эфир). *dl*-I расщепляют на антиподы через цинхониновую соль (т. пл. 181—182° (разл., из воды)), после очистки которой фракционированной кристаллизацией из CH_3OH-этилацетата и последующей очистки выделенной из этой соли (—)-I хроматографированием на SiO_2 получают (—)-I, т. пл. 94,5—97°, $[\alpha]_D^{22,5}$ —47,8° (*c* 2; в этилацетате). Из маточных р-ров получают неочищ. (+)-I, т. пл. 76—81°, $[\alpha]_D^{20}$ +4,75°. Восстановлением диметилового эфира I при помощи $LiAlH_4$ получают V, выход 53%, т. кип. 125° / 0,5 *мм*; *бис-п*-нитробензоат, т. пл. 73,0—74,2° (из сп.). Таким же методом из (—)-I, $[\alpha]_D$ —50,6°, получают (—)-V, выход 40%, т. кип. 122—124° / 0,5 *мм*, $[\alpha]_D^{17}$ —3,0° (*c* 2; в CH_3OH), и из (+)-I, $[\alpha]_D$ + 4,75°, получают (+)-V, выход 44%, т. кип. 120—123° / 0,5 *мм*, $[\alpha]_D^{21,5}$ +28° (*c* 5; в CH_3OH); *бис-п*-нитробензоат, т. пл. 69,6—71,0° (из сп.). При обработке р-ра V в пиридине *п*-толуолсульфохлоридом (~20°, перемешивание 5 час.) получают *бис-п*-толуолсульфонат V, выход 32%, т. пл. 63—64,4° (из эф.-пентана), при восстановлении которого при помощи $LiAlH_4$ в р-ре ди-*н*-пропилового эфира образуется *d, l*-VI, выход 22%, т. кип. 115°. Точно так же из *бис-п*-толуолсульфоната (+)-V получают (+)-VI, т. кип. 114—115°, $[\alpha]_D^{18,5}$ + 0,37°. Е. С.

19107. Получение двух стереоизомерных дигидродимеров 9-цианантрацена. Кала, Лаланд (Obtention de deux stéréoisomères dihydrodimères du cyano-9 anthracène. Galas Raymond, Lalande Robert), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 23, 2239—2241 (франц.)

Взаимодействием 3 молей C_2H_5MgBr (I) с 1 молем 9-цианантрацена (II) получены два стереоизомерных 10,10′-дициан-9,9,10,10′-тетрагидродиантрила-9,9′ (IIIa и IIIб); IIIa, т. пл. 334—335° (Calas R., Deschamps J., Bull Soc. chim., 1950, 1035); IIIб, т. пл. 305—310°, лучше растворим; общий выход 50%. Структура IIIa и IIIб доказана окислением в 9,10-антрахинон, УФ-спектрами (идентичны для IIIa и IIIб и близки к спектру 9,10-дигидроантрацена и фотодимера 9-цианантрацена), ИК-спектрами, которые доказывают наличие N≡C-групп и исключают тем возможность димеризации через N-атомы. Показано, что термич. разложение IIIa и IIIб приводит к смеси равных кол-в II и 9-циан-9,10-дигидроантрацена, т. пл. 112°. Сделан вывод, что IIIa и IIIб являются стереоизомерами. Так как в процессе взаимодействия I и II выделяется смесь C_2H_4 и C_2H_6, сделан вывод о первичном присоединении MgBr к N-атому и C_2H_5-группы к $C_{(9)}$ с последующим распадом на радикал C_2H_5 и радикал (*A*). Радикалы *A* димеризуются и после гидролиза дают смесь IIIa и IIIб. Н. В.



19108. О «мезо-углеродном атоме». Уолфром (Comments on a «meso-carbon atom». Wolfrom M. L.), Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 1954, **40**, № 9, 794—795 (англ.)

Автор считает, что непропорциональный выход стереоизомерных продуктов (40 и 60%) р-ции *l*-метилбензиламина с 3-фенилглутаровым ангидридом (РЖХим, 1955, 18622) получается за счет появления нового ассиметрич. центра в молекулах (I) и (II) (аналогично р-ции Килиани), а не из-за «стереохим. неэквивалентности *мезо*-углеродного атома». В. Л.

19109. Новые исследования пространственного строения симметрично замещенных в α- и α′-положениях циклогексанонов и циклогексанолов. Корнюбер, Лафон (Nouvelles études stériques concernant des cyclohexanones et des cyclohexanols substitués symétriquement en α et α′. Cornubert Raymond, Lafont Pierre), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 4, 333—335 (франц.)

Изучены превращения *цис*- и *транс*-2,6-дипропил- (Ia и IIa) и *цис*-и *транс*-2,6-диэтил-(Iб и IIб) циклогексанонов и соответствующих стереоизомерных циклогексанолов (IIIa, б, IVa, б, Va, б). В отличие от *транс*-2,6-диметилциклогексанола (Vв)Vб только частично превращается в IVб под влиянием Na при 200°, а Va в этих условиях совсем не изомеризуется.

III	IV	V	
R OH R	R R / OH	R OH / R	IIIa, IVa, Va R = C_3H_7
			IIIб, IVб, Vб R = C_2H_5
			IIIв, IVв, Vв R = CH_3
			IIIг, IVг, Vг R = $C_6H_5CH_2$

Приведены константы скоростей омыления фталевых эфиров IIIa—Va 2,6-диметилциклогексанолов (IIIв—Vв) и 2,6-дибензилциклогексанолов (IIIг—Vг) и показано,

что наиболее легко омыляются эфиры спиртов типа V и наиболее трудно эфиры спиртов типа III. Это явление не может быть объяснено одной теорией пространственных затруднений. Гидрированием смеси Ia и IIa над Pt в смеси CH_3COOH и HCl (к-та) получена смесь IIIa, т. пл. 26° (фенилуретан, т. пл. 95°) и Va (фенилуретан, т. пл. 86—87°, динитробензоат, т. пл. 75°). При восстановлении смеси Ia и IIa Na в спирте главным продуктом является IVa, т. пл. 113°. Окислением IIIa и IVa получен Ia, карбанилидоксим, т. пл. 142°. Окислением Va получен IIa, оксим, т. пл. 63—64°, карбанилидоксим, т. пл. 98—99°. При омылении оксима IIa образуется смесь Ia и IIa. Восстановлением оксима IIa получен амин, бензоат, т. пл. 147—148°. Действием на амин HNO_2 получен Va. Смесь Iб и IIб дает два оксима с т. пл. 77° и жидкий (соответствующие карбанилидоксимы с т. пл. 105° и 106—108°), два семикарбазона, т. пл. 179 и 185°. Из IIIб — Vб получены фенилуретаны, т. пл. 146—147° (из сп. IVб, т. пл. 84—85°), т. пл. 131—132° (соответствует Vб) и т. пл. 82—84° (соответствует IIIб). Относительная скорость омыления IIIв—IVв—Vв 1 : 5, 4 : 16; IIIг—IVг—Vг 1 : 3, 9 : 13; IIIa—IVa—Va 1 : 3,9 : 9, 8. И. Г.

19110. О константах диссоциации некоторых несимметрично α,α-диарилзамещенных двуосновных органических кислот. Ле-Моаль, Сальмон-Леганьёр (Sur la dissociation de quelques diacides organiques dissymétriques α,α-diariles. Le Moal Henri, Salmon-Legagneur Francois), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 11, 706—708 (франц.)

Потенциометрически с помощью стеклянного электрода были вычислены pK_1 и pK_2 двуосновных к-т общей ф-лы $(C_6H_5)_2C(COOH)(CH_2)_nCOOH$, где $n = 3,4,5,6$, а также pK их монометиловых эфиров, обозначаемые как pK' и pK'' (положение эфирной группы, отвечающей pK' и pK'', в оригинале не указано). Ниже приведены значения n, pK_1, pK_2, pK', pK'', а также соответствующие $K \cdot 10^5$ (в скобках): 3, 4.17 (6,80), 5,40 (4,0), 4,26 (5,50), 4,84 (1,44); 4,4,28 (5,21); 5,39 (4,1), 4,40 (3,95), 4,97 (1,08); 5, 4,31 (4,90), 5,38—39 (4,1), 4,50 (3,15), 5,08 (0,83); 6, 4,32—33 (4,7), 5,38 (4,0), —, —. В пределах ошибок опыта $K_1 = K' + K''$, так же как это было найдено в случае гомолога с $n = 2$, что подтверждает правильность предположения Бартона (Nature, 1947, 160, 572). Для каждой к-ты вычислены K_α и K_β — первичные константы диссоциации каждой карбоксильной группы к-т, и K_δ и K_γ — вторичные для каждой карбоксильной группы обоих возможных моноанионов (перечисляют n, K_α, K_β, K_δ, $K_\gamma \cdot 10^5$): 3, 5,50, 1,44, 1,86, 0,50; 4, 3,95, 1,08, 1,95, 0,52; 5, 3,15, 0,83, 1,97, 0,51. Общий ход констант одинаков с полученными для нормальных к-т. pK_2 остается постоянным, а разница $pK_2 - pK_1$ регулярно уменьшается с увеличением n. Для случая $n = 1$ получаются иные результаты. Н. С

19111. Влияние —COO⁻-группы на кислотность ароматических кислот. Вилли, Штоккер (Der Einfluss der—COO⁻-Gruppe auf die Acidität aromatischer Säuren. Willi A. V., Stocker J. F.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 5, 1279—1283 (нем.; резюме англ.)

Определены потенциометрически pK_1 и pK_2 в водн. р-рах при 20° и ионной силе $\mu = 0,1$ следующих к-т: бензойной 3,99, —; терефталевой —, 4,34; фенола 9,80, —; о-оксибензойной 2,69, > 12,3; м-оксибензойной 3,96, 9,61; п-оксибензойной 4,36, 8,985; п-нитрофенола 6,98, —. Влияние CO_2-группы на кислотность рассчитано по уравнению Хамметта $\lg K / K_0 = \sigma\rho$. При сравнении pK_2 терефталевой к-ты с pK_1 бензойной к-ты прибавлена статистич. часть $\lg 2 = 0,30$. Учитывая, что для замещ. бензойных к-т в водн. р-рах при 20° $\rho = 1$, получено значение σ терефталевой к-ты, равное $3,99 + 0,30 - 4,34 = -0,05$, т. е. в терефталевой к-те группа COO^- действует, как слабый положительный заместитель. В случае замещ. фенолов из pK фенола и п-нитрофенола получается $\rho = 2,22$, откуда σ для м-$COO^- = +0,086$ и для п-$COO^- = +0,367$. Из pK бензолсульфономида 8,31, pK_2 бензолсульфономидобензойной к-ты 7,75 и ρ замещенных в анилидном остатке производных бензолсульфономида 1,67 получается значение σ для COO^--группы, равное $+0,335$. Причиной разброса значения σ авторы считают противоположное направление влияния поля отрицательного заряда COO^--группы и ее мезомерного эффекта, аналогичного таковому группы NO_2, причем в зависимости от условий соотношение между ними может меняться. В случае производных анилинов и фенолов для COO^--группы определяется более высокое значение σ, обозначаемое (РЖХим, 1955, 3455) через σ*. Среднее значение σ* (п-COO^-) $= 0,351$ ($\pm 0,016$). Н. С.

19112. Конфигурация и свойства ненасыщенных кислот. III. О реакционноспособности β-(α-фурил)-акриловых кислот и их эфиров. Плисов А. К., Быковец А. И., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 6, 1194—1199

При нагревании равных весовых кол-в фурфурола, малоновой к-ты и лед. CH_3COOH получается фурфурилиденмалоновая к-та; последняя отщепляет CO_2 и образует смесь геометрич. изомеров фурилакриловых к-т, из которой выделена «стабильная» β-(α-фурил)-акриловая к-та (I) с т. пл. 141°, и «лабильная» β-(α-фурил)-акриловая к-та (II) с т. пл. 103° Взаимодействие Ag-солей I и II с C_2H_5J ведет к этиловым эфирам (III) и (IV); соответственно I и III окисляются и гидрируются значительно медленнее, чем II и IV. Омыление III протекает быстрее, чем омыление IV. На основании этих данных по аналогии с окислением и гидрированием изомерных коричных к-т, а также их эфиров, и омылением последних, авторы считают, что I обладает *транс*-конфигурацией, а II *цис*- конфигурация. Окисление и гидрирование коричных к-т и их эфиров, а также омыление последних идет медленнее, чем окисление и гидрирование фурилакриловых к-т и их эфиров. Для получения III или IV действуют на I или II $Ca(OH)_2$, полученные р-ры Ca-солей обрабатывают $AgNO_3$, получают Ag-соли I или II, которые вводят в р-цию с C_2H_5J, получают III, т. кип. 114°/100 *мм*, n_D^{18} 1,5480, и IV, т. кип. 82°/5 *мм*, n_D^{20} 1,5398. I, II, III и IV окисляют при 15° 0,1н. р-ром $K_2Cr_2O_7$, в лед. CH_3COOH, через определенные промежутки времени отбирают пробы и определяют кол-во непрореагировавшего окислителя иодометрич. методом. Во всех случаях при окислении образуется фурфурол. Гидрирование проводят над Pd-катализатором при 20°. Обе формы фурилакриловой к-ты гидрируются до β-(α-фурил)-пропионовой к-ты, т. пл. 58°. Так как омыление III и IV щелочью или к-той не дает ясной картины, этот процесс проводят с помощью панкреатич. липазы (в кол-ве 15% от веса эф.) при 25 и 33°; за ходом омыления следят по изменению электропроводности р-ра. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 16219. Г. Ш.

19113. Константа диссоциации дигидролизергиновых кислот. Степлейк (Dissociation constants of the dihydrolysergic acids. Stenlake J. B.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1626—1628 (англ.)

Измерены pK'_a (при 20°) дигидролизергиновой к-ты *I* (I) (8,50. 8,46), дигидроизолизергиновой к-ты *I* (II) (8,88, 8,94) и дигидроизолизергиновой к-ты *II* (III) (8,52). Сравнение с соответствующими данными (РЖХим, 1955, 21061) для лизергиновой к-ты (IV) (7,68, 7,96) и

изолизергиновой к-ты *I* (V) (8,31, 8,60) показывает, что гидрирование в обоих случаях очень незначительно ослабляет кислотность и, следовательно, заметно не изменяет пространственного расположения карбоксильной группы относительно атома азота пиперидинового цикла. Автор делает вывод на этом основании о креслообразном (или полукреслообразном) строении пиперидинового кольца в I—V и предлагает для IV и V ф-лы (IVa) и (Va).

IVa R=COOH, R'=H
Va R=H, R'=COOH

Н. С.

19114. О термической диссоциации органических соединений. VI. Влияние заместителей и растворителей на термическую диссоциацию производных мочевины. Мукаияма, Одзаки, Хосино (On the thermal dissociation of organic compounds. VI. The effect of the substituent and that of the solvent on the termal dissociation of ureas. Mukaiyama Teruaki, Ozaki Shoichiro, Hoshino Toshio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, 27, № 9, 578—582 (англ.)

Определены константы скорости термич. диссоциации (ТД) следующих производных мочевины (ПМ): 1,1-диметил (I), 1,3-диэтил (II). 1,3-диизопропил (III), 1,1,3-триэтил (IV), 1,3-дигексил (V), 1,3-дибензил (VI), 1,1-диэтил-3-изопропил (VII), 1,3-ди-*трет*-бутил (VIII) в *н*-масляной (IX), *н*-капроновой (X), *н*-каприновой (XI), фенилуксусной (XII) и бензойной (XIII) к-тах, протекающей по схеме: $H_2NCONH_2 \rightleftarrows HNCO + NH_3$, $HNCO + RCOOH \rightleftarrows RCOOCONH_2 \rightarrow RCONH_2 + CO_2$; $NH_3 + RCOOH \rightleftarrows RCOONH_4$. Найдено, что процесс ТД первого порядка (скорость определялась измерением объема CO_2). Из полученных результатов следует, что по влиянию на скорость ТД к-ты располагаются в ряд XII, IX > X; XI > XIII; тогда как по константам диссоциации они составляют ряд: XIII > XII > IX > X > XI. Поэтому признан неудовлетворительным принимавшийся ранее механизм ТД, объяснявший влияние к-т на ТД простым катализом: $H_2NCONH_2 + RCOOH \rightarrow H_3N^+CONH_2 + RCOO^-$; $H_3N^+CONH_2 \rightarrow H_2NC^+ = O + NH_3$; $H_2N^+C = O \xrightarrow{-H+}$ и NCO. По влиянию заместителей на скорость ТД производные мочевины располагаются в ряд $H_2NCONH_2 <$ I ⩽ VI < V ⩽ II, III < VIII ≪ IV, VII, тогда как по основности соответствующие амины составляют ряд: аммиак < бензиламин < триметиламин < *трет*-бутиламин < триэтиламин < изопропиламин, этиламин < диметиламин < диэтиламин. Это объяснено тем, что для ТД один атом азота у ПМ должен отдавать протон, а другой принимать. На основании этих результатов и при условии большого избытка к-ты (мол. отношение 50 : 1) предложен следующий механизм ТД: $2R^1COOH + RHNCONHR \rightarrow O = CR'—O^{\delta-} \ldots H \ldots N^{\delta+}HR — C(O^{\delta-})NR \ldots H \ldots \ldots OC^{\delta+}(R')OH \rightarrow RNH_2 + R'COO^- + O = C = NR + (HO)_2C^+ — R'$, где одна молекула к-ты отдает протон, а другая принимает. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 15627.

В. В.

19115. Механизм реакций перекиси водорода. II. Сравнение реакционной способности иона гидроксила и иона перекcида по отношению к бензонитрилу. Уайберг (The mechanisms of hydrogen peroxide ractions. II. A comparison of the reactivity of hydroxul ion and hydroperoxide ion toward benzonitrile. Wiberg Kenneth B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 9, 2519—2522 (англ.)

Сравнивались скорости образования амидов из замещ. бензонитрилов (БН) при 40—60°, в 50%-ном водн. ацетоне в присутствии 0,1 *M* NaOH и под действием H_2O_2 в слабощел. среде. Вычисленные из эксперим. данных значения константы скорости присоединения HO_2^- к молекуле БН в р-ции БН с H_2O_2 составляют (в *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$) при 50° для бензонитрила (I) 7,3, *n*-хлорбензонитрила (II) 13,2, *n*-метилбензонитрила 3,5, *м*-бромбензонитрила 33,0 и превышают соответствующие константы для р-ции БН с OH^- в щел. р-ре на четыре порядка, что объясняется большей нуклеофильностью HO_2^- в этой р-ции. Бóльшая поляризуемость HO_2^- и соответственно повышенная по сравнению с OH^- способность к стабилизации переходного состояния обусловливает, по мнению автора, меньшее значение коэфф. ρ ур-ния Хаммета для р-ции с O_2H^- (1,66) по сравнению с ρ для р-ции OH^- (2,31). Энтальпия и энтропия активации составляют в случае р-ции HO_2^- с I 22 *ккал*, 5 ± 4 энтр. ед.; HO_2^- с II 21 *ккал*, 1 ± 4 энтр. ед.; для р-ции HO^- с I 20,5 *ккал*, —13 ± 2 энтр. ед.; HO с II 18,0 *ккал*, —17 ± 2 энтр. ед. Разница в скоростях р-ции с OH^- и HO_2^- связана со значительной разницей в энтропиях активации. Начальная конц-ия БН во всех опытах составляла 0,1 *M*, конц-ия H_2O_2 соответствовала стехиометрич. соотношению. Изменение конц-ии БН определялось экстракцией БН $CHCl_3$ и измерением ИК-спектров перегнанного БН в $CHCl_3$. Значение pH 7,54 в р-рах H_2O_2 поддерживалось с помощью буферной смеси 10 *мл* 1 *M* K_2HPO_4 и 2 *мл* 0,5 *M* HCl в 200 *мл* р-ра. Конц-ия ионов HO_2^- вычислена с помощью константы гидролиза (*K*), определенной в пределах 0—40° по понижению константы скорости омыления 0,02 *M* этилацетата в присутствии 0,02 *м* NaOH при добавлении H_2O_2 (0,015—0,045 *M*). Значения *K* в 50%-ном водн. р-ре ацетона изменяются от $4,1 \cdot 10^{-3}$ при 0,2° до $8,9 \cdot 10^{-3}$ при 40°, энтальпия и энтропия гидролиза составляют 3,3 ± 0,6 *ккал* и 1 ± 2 энтр. ед. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 35775.

И. М.

19116. Бензилтозилаты. II. Применимость уравнения Хамметта к скоростям их сольволиза. Кочи, Хаммонд (Benzyl tosylates. II. The application of the Hammett equation to the rates of their solvolysis. Kochi Jay K., Hammond George S.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 14, 3445—3451 (англ.)

Изучалась кинетика гидролиза бензилового эфира *n*-толуолсульфокислоты (бензилтозилата) (I) и его замещ. в мета- и пара-положениях ароматич. кольца спиртовой составляющей (*n*-NO_2, *м*- и *n*-Br, *м*- и *n*-CH_3O, *м*- и *n*-CH_3) в водн. ацетоне. Большинство опытов проводили в стандартной смеси (СС), содержащей 76,6 мол. % воды. За ходом р-ции, протекающей по ур-нию первого порядка, следили, титруя выделяющуюся в результате сольволиза к-ту ацетоно-водн. р-ром триэтиламина. С целью поддержания постоянства ионной силы в р-ре реагирующих в-в к нему добавляли определенное кол-во $LiClO_4$. Кинетику сольволиза I и *n*-CH_3-I изучали при различных соотношениях воды и ацетона, при этом было найдено, что с увеличением конц-ии воды скорость возрастает. На графике в координатах $\lg k - D - {}^1/_2 D + 1$ (k — константа скорости р-ции, D — диэлектрич. постоянная среды) получаются параллельные между собою прямые, что находится в соответствии с теорией (Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г., «Теория абсолютных скоростей р-ции», 1948, 404). В случае более реакционноспособного *n*-CH_3O-I скорость р-ции могла быть измерена в ацетоно-водн. смеси, содержащей только 13,5 мол. %

воды, однако k для СС можно найти путем экстраполяции. Значение k при 25,3° в СС равно для I 10,8·$\cdot 10^{-6}$ сек$^{-1}$. Для других производных I величины $k \cdot 10^{5}$ колеблются в широком интервале от 0,2 до 400 сек$^{-1}$. Энергии активации для сольволиза 1, *п*-Br-I и *м*-Br-I равны соответственно (*ккал / моль*): 18,5, 19,6 и 17,9. Значение константы ρ ур-ния Хамметта для сольволиза в СС равно $-2{,}20 + 0{,}07$. Отрицательное значение ρ указывает, по мнению авторов, на более полную, чем при сольволизе $C_6H_5CH_2Cl$ ($\rho = -1{,}33$), промежуточную диссоциацию связи С—О по схеме $ArCH_2OTs \rightarrow$ $\rightarrow ArCH_2^+ + OTs^-$, что возможно связано с большей сольватацией иона тозилата по сравнению с Cl^-. Значения константы σ для всех заместителей кроме *п*-CH_3 и *п*-CH_3O совпадают с вычисленными. Для *п*-CH_3 и *п*-CH_3O константы σ равны соответственно —0,63 и —2,5, и в значительной мере расходятся с теми, которые являются общепринятыми. Авторы объясняют это стабилизацией иона $ArCH_2^+$ в промежуточном состоянии за счет подачи электронов группами CH_3 или OCH_3 в пара-положении. На примере I изучалось также влияние электролитов ($LiClO_4$ и KNO_3) на скорость сольволиза. Показано, что сольволиз I и его производных не катализируется ни к-тами, ни щелочами. Обсуждается также вопрос о возможности пользоваться ур-нием Хамметта при непостоянстве энтропии активации. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 28766. Л. М.

19117. Реакционная способность галоидов. VI. Реакционная способность некоторых α-бромфуранов. Выделение 2-метоксифурана. Петфильд, Амстуц (Halogen reactivities. VI. The reactivities of several α-bromofurans. The isolation of 2-methoxyfuran. Petfield Robert J., Amstutz E. D.), J. Organ. Chem., 1954, 19, № 12, 1944—1946 (англ.)

Изучено дегалоидирование 2-бромфурана (I) действием CH_3ONa (II) и пиперидина (IIa) и метилового эфира 5-бромфуранкарбоновой-2 к-ты (III) действием II. В последнем случае получен метиловый эфир 5-метоксифуранкарбоновой-2 к-ты (IV), гидролизом и декарбоксилированием превращенный в 2-метоксифуран (V). Строение V доказано образованием при действии на него малеинового ангидрида (VI) 3-метокси-3,6-диокси-1,2,3,6-тетрагидрофталевого ангидрида (VII), дающего при нагревании с HBr в CH_3COOH известный 3-оксифталевый ангидрид (VIII). Р-р 19,5 *г* III, 125 *мл* 2,5 *М* р-ра II в абс. метаноле нагревают при 90° 30 мин., по охлаждении фильтруют, фильтрат упаривают, остаток подкисляют разб. HCl, экстрагируют эфиром и перегонкой выделяют IV, выход 8,7 *г*, т. кип. 100—102°/6 *мм*, т. пл. 51—52° (из гексана). Р-р из 8 *г* IV в 50 *мл* 8%-ного NaOH кипятят 2,5 часа и подкислением выделяют 5-метоксифуранкарбоновую-2 к-ту (IX), выход 5,9 *г*, т. пл. 136—138° (разл.). 2 *г* IX перегоняют в токе CO_2 и получают V, выход 0,5 *г*, т. кип. 110—111°; n_D^{25} 1,4468; n_4^{25} 1,0646; 2 капли V растворяют в сухом эфире, смешивают с эфирным р-ром VI и через 3 часа получают VII, т. пл. 120—121°, 1 *г* VII кипятят 4 часа с 10 *мл* лед. CH_3COOH и 5 *мл* 48%-ной HBr, упаривают в вакууме, остаток экстрагируют кипящим ксилолом, полученный по охлаждении ксилольного р-ра осадок сублимируют и получают VIII, выход 0,15 *г*, т. пл. 198—200°. Приведены константы скорости псевдомолекулярной р-ции I и II ($\Delta E = 22{,}0 \pm 0{,}98$ *ккал/моль* $\Delta S = -47{,}3$); бимолекулярной р-ции I и II ($\Delta E = 36{,}8 \pm 1{,}5$ $\Delta S = -4{,}48$) и бимолекулярной р-ции III и II ($\Delta E = 24{,}5 \pm 1{,}1$; $\Delta S = -10{,}3$). Сообщение V см. РЖХим, 1956, 416. З. М.

19118. Пространственное строение и реакционная способность. III. Заторможенное внутреннее вращение и кинетика ацилирования 2,2'-карбометоксильных производных 4-аминобифенила и 4-амино-4'-нитробифенила. Литвиненко Л. М., Греков А. П., Цукерман С. В., Укр. хим. ж., 1955, 21, № 4, 510—117

Подробно (ср. РЖХим, 1956, 3727) излагаются результаты изучения кинетики р-ции ацилирования *п*-нитробензоилхлоридом (I) 4-амино-2,2'-дикарбометоксибифенила (II), 4-амино-4'-нитро-2,2'-дикарбометоксибифенила (III) и метилового эфира *м*-аминобензойной к-ты (IV) в бензольном р-ре, а также приводятся данные по изучению кинетики р-ций I—IV с ацетилхлоридом (V) в идентичных условиях. V ацилирует I—IV со скоростью приблизительно вдвое большей, чем I. В случае р-ций с V изменения в строении II—IV сопровождаются изменениями скорости ацилирования в той же последовательности, что и при р-циях с I. Кинетические данные для р-ций II и IV с V подтверждают ранее сделанные выводы (на основании р-ций с I) о взаимосвязи между пространственной конфигурацией аминопроизводных бифенила и их реакционной способностью. Ниже приводятся для р-ций V с II, III и IV соответственно константы скорости при 25 и 50° (*л. моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$), предэкспоненты (*л. моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$), энергии (*ккал. моль*$^{-1}$) и энтропии активации (*кал. град. моль*): II, $0{,}625 \pm 0{,}019$; $0{,}906 \pm 0{,}015$; 76; 2,8; —52,0; III, $0{,}121 \pm 0{,}002$; $0{,}314 \pm 0{,}007$; $27 \cdot 10^{3}$; 7,3; —40,3; IV, $0{,}652 \pm 0{,}014$. Уменьшение взаимодействия между группами NO_2 и NH_2 в случае III по сравнению с 4-амино-4'-нитробифенилом, обусловленное присутствием в положении 2 и 2' групп, ограничивающих внутреннее вращение ароматич. колец, по данным р-ции с V количественно выражается так называемым «фактором ослабления сопряжения», равным 1,87. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 51791. С. Ц.

19119. Перегруппировка диастереоизомеров 1-*п*-анизил-1-фенил-2-аминопропанолов при действии азотистой кислоты. *цис*-Эффект метильной и фенильной групп. Кертин, Кру (Rearrangement with nitrous acid of the diastereoisomeric 1-*p*-anisyl-1-phenyl-2-aminopropanols. The *cis* effect of methyl and phenyl groups. Curtin David Y., Crew Malcolm C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 2, 354—357 (англ.)

При действии HNO_2 на *dl-эритро* (I)-и и *трео* (II)-1-*п*-анизил-1-фенил-2-аминопропанол происходит перегруппировка радикалов и образование кетонов. I дает *п*-анизил-α-фенилкетон (III) (миграция фенила) с выходом 42%, II-фенил-α-*п*-анизилкетон (IV) (миграция анизила) с выходом 40%. *Трео*-изомер легче подвергается перегруппировке, так как переходу *п*-анизильной группы (АГ) способствуют два фактора: пространственный и электронный. У *эритро*-изомера переходу фенильной группы (ФГ) способствует пространственный фактор (*цис*-эффект фенильной и метильной групп), а электронный затрудняет, благоприятствуя переходу АГ. Дано отношение скоростей перехода АГ к ФГ при отсутствии электронного эффекта S и при отсутствии стерич. фактора E: для *эритро* $K_{анизил} / K_{фенил} = S / E = 7{,}33 \pm 0{,}14'$; для *трео* $K_{анизил} / K_{фенил} = SE = 16{,}3 \pm 0{,}9$, откуда $S = 10{,}9 \pm 0{,}3$; $E = 1{,}49 \pm 0{,}04$. I получен из 150 *г* *п*-броманизола, 25 *г* хлористоводородного α-аминопропиофенола в эфире, нагревание 5 час.; разложение проводили NH_4Cl, NH_4OH. Аминоспирт переводили в соль действием сухого HCl, выход соли 50%, т. пл. 247—248° (разл.). Из соли I выделен действием 10%-ного NaOH, выход 92%, т. пл. 86—86,5°. II получен подобным методом из хлористоводородного α-амино-*п*-метоксипропиофенона (V) и C_6H_5MgBr Выход соли II 20%, т. пл. 235,5—236°, выход II 18%.

т. пл. 83—83,5°. V получен при восстановлении H_2 на Pd α-оксимино-*п*-метоксипропиофенона, выход 75%, т. пл. 225—226°. Перед проведением перегруппировки I и II специально очищали, так как после р-ции Гриньяра аминоспирты содержали до 3% диастереоизомерного рацемата. Р-р 1,00 *г* I в 70 *мл* 50%-ной CH_3COOH при 0° обработан 0,85 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды. Смесь встряхивали 38 час. при 1—2°. Избыток HNO_2 разрушали 10%-ной водн. сульфаминовой к-той. Р-р разбавляли 75 *мл* воды. После извлечения эфиром, высушивания выделено 87% масла, из которого при обработке пентаном получено 0,27 *г* III, т. пл. 54° (из бал.-гексана). IV не изолирован. Перегруппировка II проведена подобно I. Получено 0,32 *г* IV, т. пл. 58—59°. Для сравнения IV получен отдельно. К 2,4 *г* Na в 100 *мл* спирта прибавлено 23,6 *г* фенил-*п*-метоксибензилкетона (VI). После растворения осадка прибавлено 71 *г* CH_3J, смесь нагрета до кипения. После отгонки р-рителя, разложения водой и экстрагирования эфиром выделено масло, из которого VI высажен CH_3OH. Из остатка IV выделен перегонкой, выход 44%, т. пл. 58—59,5° (гексан); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 151—152°. Н. В.

19120. **Нитрование насыщенных углеводородов двуокисью азота в жидкой фазе.** Гейзелер (Nitrierung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Stickstoffdioxyd in flüssiger Phase. Geiseler G.) Angew. Chemie, 1955, 67, № 9/10, 270—273 (нем.; резюме англ., франц.)

Насыщенные углеводороды нитруются двуокисью азота (I) в жидкой фазе при т-ре 150—200° и давл. >20 *ат*, с большой объемной скоростью и хорошим выходом. Ниже 130° I действует преимущественно как окислитель. Кривые зависимости выхода нитропарафинов (II) от времени контакта проходят через максимум, что является следствием идущего одновременно с нитрованием разложения II, которое усиливается с удлинением времени р-ции. При повышении т-ры максимумы кривых сдвигаются в сторону больших объемных скоростей. С увеличением времени р-ции подавляется р-ция нитрования и ускоряется р-ция окисления. Кажущаяся энергия активации при нитровании *н*-гептана (III) 5,85 *ккал/моль*, изооктана (IV) 7,50 *ккал/моль*, предэкспотенциальный множитель соответственно $1{,}175 \cdot 10^5$ и $2{,}513 \cdot 10^5$. Автор предлагает для р-ции нитрования радикальный механизм. Образование побочных продуктов объясняется взаимодействием получающейся при р-ции NO с углеводородными радикалами с конечным образованием кетонов через нитрозосоединения и оксимы. Для получения ди- и полинитропарафинов рекомендуется нитрование II во избежание взрывов при повышенной конц-ии I в смеси с углеводородами, что также ведет к полинитрованию. При нитровании 1000 *г* *н*-додекана (V) 300 *г* I при 190°, 40 *ат* и времени р-ции 17,5 сек. получено после щел. обработки 560 *г* нитрододекана и 12 *г* жирных к-т. Непрореагировавший V содержит в незначительном кол-ве нитриты, спирты и кетоны. Получено 54 *л* газа с 7% CO_2 и 55% NO. Остаток состоит из N_2O и N_2. При нитровании 1000 *г* III 380 *г* I (170°, 40 *ат*, 23 сек.) после нейтр-ции бикарбонатом, отгонки III и обработки р-ром щелочи получено 540 *г* нитрогептана и 8 *г* к-т. При нитровании 1000 *г* IV 400 *г* I (170°, 40 *ат*, 72 сек.) получено 645 *г* сырого нитроизооктана (*перв.*, *втор.*, *трет*). При нитровании 1500 *г* циклогексана 500 *г* I (150°, 40 *ат*, 30 сек.) выделено после перегонки с водяным паром 410 *г* нитроциклогексана, а из водного раствора 84 *г* адипиновой к-ты. Т. Е.

19121. **Действие азотной кислоты на 2-метилбутанол-2.** Витри-Ремон (Etude de l'action de l'acide nitrique sur le méthyl-2 butanol-2. Vitry-Raymond Jacqueline, m-me), C. r. Acad. sci., 1954, 238, № 18, 1823—1825 (франц.)

Исследовано действие разб. HNO_3 (I) с конц-ией 46,2 — 80,3% на метил-2-бутанол-2 (II) при 0 и 20,8°. При молярном отношении (N_t) I к II ⩽ 1 проходит только р-ция этерификации, скорость которой очень велика: равновесие устанавливается за несколько минут. В присутствии большого избытка II выход эфира (N_e — отношение кол-ва этерифицированного I к максим. кол-ву I, способному связываться в эфирные группы) мал, при увеличении степени гидратации к-ты приближается к нулю и мало меняется с изменением N_t от 0 до ⩽ 0,3; при $N_t > 0{,}3$ начинает быстро расти; эта часть кривых, дающая зависимость N_e от N_t, представляет собой семейство прямых, исходящих из одной точки на оси абсцисс, наклон которых тем больше, чем больше конц-ия I. При $N_t = 1$—4 одновременно с этерификацией идет вторичная р-ция нитрования с образованием 2-метил-3-нитробутанола-2 (III) и 2-метил-3-нитробутена-2 (IV). Опыты, проведенные в присутствии мочевины, показали, что образование III и IV не вызвано действием окислов N. Выход нитропроизводных растет с увеличением времени р-ции, N_t и конц-ии I и сопровождается уменьшением N_e. При 0° образование нитропроизводных более медленное, чем при 20,8° и эффект деэтерификации проявляется менее резко. Полученные результаты интерпретированы с помощью гипотезы «свободных» молекул NO_2OH (Ia) (Chedin, J. Chim. physique et physicochimie biologique, 1952, 3, 109). При конц-иях I < 50% содержание молекул Ia очень мало и растет с увеличением конц-ии I; при низких величинах N_t возможна сольватация с образованием связи H в I с O в II, что приводит к уменьшению кол-ва Ia при N_t от 0 до 0,4, а отсюда и к уменьшению N_e; при избытке I происходит дегидратация II и присоединение I к этиленовым производным. Время, протекающее между появлением эфира и III и далее IV, зависит от кол-ва молекул NO_2OH. Л. П.

19122. **Эффект комплексообразования в реакциях разложения на радикалы.** Лефлер, Хаббард (The effect of complexing in radical decomposition reactions. Leffler John E., Hubbard R. A.), J. Organ. Chem., 1954, 19, № 7, 1089—1096 (англ.)

Скорость разложения в-ва на радикалы уменьшается в случае, если комплексообразующий агент более прочно связан с исходным в-вом первоначальной стадией р-ции, чем с в-вом в переходном состоянии. В противном случае имеет место ускорение р-ции. Последнее можно ожидать в случае наличия в переходной стадии более выраженных диполей или большей поляризуемости, чем в начальной стадии. Изучено влияние комплексообразования на разложение гексафенилэтана (I), фенилазотрифенилметана (II) и 1,2-ди-(*п*-метоксифенил)-тетрафенилэтана (III). В качестве комплексообразователя применяли *симм*-тринитробензол (IV) в среде малонового эфира (V). Для обрыва цепи применялся пирогаллол. I получали из хлористого трифенилметила и Ag в среде V в присутствии Hg, при сильном перемешивании в течение 1 часа. Затем р-р передавливали очищ. N_2 в ампулы, которые запаивали. Скорость разложения I изучали по поглощению O_2. Разложение II изучали при 75—85° по давлению выделившегося N_2. Определения дополняли методом исследования с дифенилпикрилгидразилом (VI) (Bawn, Mellish, Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 1216), основанным на исчезновении интенсивно синей окраски VI при р-ции со свободными радикалами. Для повышения точности ампулы освобождались от O_2,

III готовили аналогично I. *n*-Метоксифенилдифенилметилхлорид получали из соответствующего спирта и хлористого ацетила, т. пл. 121—122° (из хлористого ацетила + петр. эф.). Приведены данные констант скорости поглощения O_2 для I, II и III. Получены также параметры активации для разложения II (перечисляются р-ритель, $\Delta H^{\neq}$ в *ккал/моль*, энтропия $\Delta S^{\neq}$ в *кал/моль*): анизол, 28,28 ± 0,3, 11,04 ± 0,89; нитробензол, 28,38 ± 0,25, 11,16 ± 0,76; V, 27,86 ± 0,15; 9,69 ± 0,44; V (+ 0,0363 мол. доли IV), 29,1 ± 0,3, 13,3 ± 0,8. В. Э.

19123. Образование *изо*-бутенильных-1 радикалов из *изо*-бутенил-(1)-серебра. Часть I. Глоккинг (The formation of *iso*but-1-enyl radicals from *iso*but-1-enylsilver. Part I. Glockling F.), J. Chem. Soc., 1955, March, 716—720 (англ.)

изо-Бутенильные-1 радикалы $(CH_3)_2C=CH\cdot(I)$ образуются при распаде *изо*-бутенил-(1)-серебра (II), получаемого из *изо*-бутенил-(1)-триэтилсвинца (III) и $AgNO_3$. I отрывают от р-рителя (спирта) водород и образуют 60—80% изобутена (IV) по схеме: $I + C_2H_5OH \rightarrow IV + C_2H_5O\cdot$; 10% I димеризуется в 2,5-диметилгексадиен-2,4 (V). Выделяющийся газ содержит 97—100% IV, состав газа не изменяется при соотношении III: $AgNO_3$ от 1 : 1 до 140 : 1. Р-ция диспропорционирования радикалов не отмечается. В присутствии кислорода или дифенилпикрилгидразила выход IV не изменяется. Автор считает, что II отрывает Н от гидроксильной группы спирта, судя по отсутствию в продуктах р-ции диола и по наличию дейтерия в IV при проведении р-ции в C_2H_5OD. При избытке III по сравнению с $AgNO_3$ протекает цепная р-ция: $C_2H_5O\cdot + III \rightarrow (C_2H_5)_3PbOC_2H_5 + IV$; $2C_2H_5O\cdot \rightarrow C_2H_5OH + CH_3CHO$, так как выход IV значительно выше, чем соответствующий кол-ву $AgNO_3$. 27,0 *г* изобутенилбромида прибавлялось по каплям под N_2 к 3 *г* Li в 100 *мл* кипящего эфира; затем прибавлялась суспензия 19,0 *г* $Pb(C_2H_5)_3Cl$ в эфире и смесь кипятилась 3 часа. Фильтрат обрабатывался ледяной водой; из эфирного слоя отгонялся III, выход 15,7 *г*, т. кип. 99—101° / 12 *мм*; давление паров $\lg p = 8{,}65 - (2863 / T)$; т. кип. экстраполированное 224°. Спирт. р-р 0,476 ммоля $AgNO_3$ упаривают в вакууме и к диспергированному таким образом остатку прибавляют 0,5 *г* III. Через 5 дней выделяют V, т. пл. 13,7°, т. кип. 133° (экстр.), $\lambda_{макс}$ 2420 A, либо спирт. р-ры III, $AgNO_3$ смешивают при —78° и постепенно нагревают до —30°. При —50° р-р становится сине-зеленым, при —20° выделяется серебро. Газы начинают выделяться при —10°. Н. В.

19124. Окисление пространственно экранированных фенолов. III. Перегруппировка 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенокси-радикала. Кук, Нэш, Фланаган (Oxidation of hindered phenols. III. The rearrangement of the 2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenoxy radical. Cook Clinton D., Nash Norris G., Flanagan H. Russell), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1783—1785 (англ.)

Показано, что окисление 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (I) в димерные продукты 1,2-*бис*-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)-этан (II) и 3,5,3′,5′-тетрабутилстильбен-4,4′-хинон, (III) протекает с участием замещ. бензильного радикала 4-OH-3,5(C_4H_7-*трет*)$_2C_6H_2CH_2\cdot$ (IV) (РЖХим, 1954, 14463; 1955, 11617), чему предшествует образование изомерного фенокси-радикала 4-CH_3-3,5-(C_4H_7-*трет*)$_2C_6H_2O\cdot$(V). V легко перегруппировывается в IV, что подтверждается результатом взаимодействия 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метил-4-бром-2,5-циклогексадиен-2,5-она-1 (VI) с Hg или NaJ. При этой р-ции, где первичным радикалом может быть лишь V, также образуются I и III. Отщепление Н от фенольного гидроксила может, повидимому, являться первой стадией в механизме замедления автоокисления. 0,09 моля I в 200 *мл* C_6H_6, 0,55 моля $K_3[Fe(CN)_6]$ и 32 *г* КОН в 300 *мл* воды перемешивают 24 часа при 60°, получают 40% III, т. пл. 315—316° (из бзл. и сп.). Через 3 часа выход III равен 15%, и, кроме того, получают 20% II, т. пл. 169—170° (из лед. CH_3COOH). II восстанавливают Zn в CH_3COOH, получают 3,5,3′5′-тетра-*трет*-бутил-4,4-диоксистильбен, т. пл. 240—241°. Эквимолекулярная смесь последнего с III в эфире дает зелено-черные кристаллы хингидрона, т. пл. 276—280°. 5 *г* VI в 100 *мл* свободного от кислорода C_6H_6 и 5 *мл* Hg встряхивают в течение 1 часа в атмосфере N_2 в запаянном сосуде, получают 3,5 *г* смеси I, II и III. Из данной смеси I отделен возгонкой до постоянного веса при 70° (4,45% от общего веса смеси). III определен колориметрически, 2,38% от общего кол-ва. Остаток перекристаллизовывают из лед. CH_3COOH, получают 80% II. 0,015 моля NaJ в горячем $(CH_3)_2CO$ или *изо*-C_3H_7OH смешивают в атмосфере N_2 с 0,0067 моля VI, удаляют иод тиосульфатом и получают 27% II, т. пл. 167,5—169°. 10 *г* VI нагревают 5 мин. при 100°, добавляют 30 *мл* не содержащего O_2 петр. эфира и охлаждают сухим льдом, получают 4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилбензилбромид (VII), выход 70%, который в отличие от VI не реагирует с Hg и NaJ. К р-ру 0,2 *г* VII в 50 *мл* $(CH_3)_2CO$ добавляют 5 *мл* воды; после нескольких часов стояния удаляют р-ритель, получают 3,5-ди-*трет*, бутил-4-оксибензиловый спирт, выход 70%, т. пл. 139—141° (из лигр.). Константа скорости перегруппировки VI резко меняется в зависимости от чистоты продукта и наличия примесей к-т или оснований. Для 0,0125 *M* р-ра VI в C_6H_6 константа скорости первого порядка при 59,5° $3{,}92 \pm 0{,}28 \cdot 10^{-5}$ сек.$^{-1}$. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 690. Б. М.

19125. Термическое и фотохимическое разложение трифенилгидразина. Холт, Хьюз (The thermal and photochemical decomposition of triphenylhydrazine. Holt P. F., Hughes B. P.) J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1320—1323 (англ.)

Исследован механизм р-ции термич. разложения трифенилгидразина (I) (100 *мг* в 5 *мл* C_6H_6, 2 часа при 140 ± ± 1°) в вакууме, при которой образуются дифениламин (II), азобензол (III), 1-анил-4-дифенилгидразон бензохинона (IV) и анилин (V). При облучении р-ра I УФ-светом (100 *мг* в 25 *мл* безводн. эфира, 24 часа) образуются дифенилгидразин, III и IV. В продуктах окисления I (100 *мг* в 10 *мл* эфира) окисью Pb (1 *г*), разделенных хроматографией на Al_2O_3, III не найден. Для уточнения механизма р-ции исследованию подвергался I, меченный изотопом N^{15} (один атом). Распределение изотопа определялось путем масс-спектрографирования N_2, полученного при сжигании III, выделенного из продуктов р-ции. В качестве критерия принято отношение масс $R = (N^{14}\cdot N^{15})^2/(N^{14}\cdot N^{14})\cdot(N^{15}\cdot N^{15})$. В двух экспериментах найдено R = 4,3 и 4,2, что говорит о случайном распределении изотопа (теоретически для случайного распределения R = 4). Случайное распределение показывает, что III образуется не из I, а из осколков, содержащих по одному атому N. На этом основании для исследованных р-ций принят свободнорадикальный механизм. Предполагается, что начальной р-цией является гомолитич. расщепление I: $I \rightarrow (C_6H_5)_2N\cdot(VI) + C_6H_5\dot{N}H(VII)$; Далее: $2\ VII \rightarrow C_6H_5NH - NHC_6H_5(VIII)$; $VII + I \longrightarrow C_6H_5\dot{N}H \ldots C_6H_5NH \ldots N(C_6H_5)_2 \longrightarrow VIII + VI$; $VIII + VI \longrightarrow C_6H_5NH - \dot{N}C_6H_5(IX) + II$; $VIII + VII \longrightarrow IX + V$; $IX + VI \longrightarrow III + II$. Радикалы $(C_6H_5)_2N - \dot{N}C_6H_5$, образующиеся из II и V, могут отщеплять атом водорода от I с последующим соединением 2 радикалов с образованием IV. Отсутствие V в продуктах фотохим.

р-ции объясняется взаимодействием V со свободными радикалами: VI + V → VII + II. Е. Л.

19126. **Исследование в области автоокисления. I. Данные по автоокислению пинена.** **Ломбар, Колер** (Études dans le domaine de l'autoxydation. I.—Étude expérimentale de l'autoxydation du pinène et interprétation des phénomènes. Lombard René, Kohler André), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 5, 639—644 (франц.)

Изучен процесс автоокисления пинена (I) в атмосфере O_2. Определяли степень прохождения р-ции по уменьшению объема O_2 и по данным определения перекисей в продукте р-ции. Показано ускоряющее влияние присутствия катализатора (соли Co), света и т-ры (при 20° для прохождения р-ции на половину требуются месяцы, при 50° этот период исчисляется днями, при 75—100° часами). Co-соли абиетиновой, олеиновой и стеариновой к-т ускоряют автоокисление в 100 раз. Процесс начинается значительно быстрее, если исходный I содержит перекиси или взятый катализатор предварительно обработан окислителями (H_2O_2, NaOCl), что согласуется с предложенным авторами механизмом автоокисления: первоначально образовавшийся комплекс Co окисляется с образованием динуклеарного комплекса с перекисным мостиком (II), разлагающегося с образованием двух свободных радикалов (III), каждый из которых реагируя с I образует свободный радикал последнего, при этом образуется неактивный комплекс (IV): [...Co—O—O—Co...] II ⟶ → 2 [...CoO′]III $\xrightarrow{2RH}$ 2 [...CoOH] IV + 2R′ (показана одна из 6 валентностей Co). Приведены кривые автоокисления I. Е. С.

19127. **Данные по изучению явления автоокисления. I. Автоокисление пинена.** **Бернар** (Contribution à l'étude des phénomènes d'autoxydation. I.— Autoxydation des pinènes. Bernard Michel L. J.), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 11—12, 1471—1473 (франц.)

Изучение поведения различных образцов автоокисленного α-пинена (АП) при полярографич. восстановлении показало, что АП содержит полимерные перекиси пинена, соединенные через кислород. Найдено, что при полярографич. восстановлении АП, полученного окислением α-пинена пропусканием воздуха при 20° в присутствии 0,5% резината кобальта в течение нескольких дней, предельный ток диффузии перекиси уменьшается по мере увеличения окисления АП. Потенциал восстановления, напротив, увеличивается. Величина $i_d / i'_d > 1$ (i_d — плотность тока диффузии перекиси неокисленного скипидара, i'_d — окисленного скипидара) указывает на присутствие полимеризованной перекиси, что связано с уменьшением константы диффузии. При $K' < K$ и $i'_d < i_d$, i_d / i'_d является в какой-то мере показателем величины полимеризации. Кривые, полученные при изучении связи i_d / i'_d с массой молекулы, повидимому, указывают на присутствие в полимере только одной пероксидной группировки, способной восстанавливаться. Е. С.

19128. **Исследования инфракрасных спектров поглощения озонидов. IX. Изучение озонирования альдегидов, имеющих одну двойную связь: коричного и кротонового альдегидов.** **Шастоне, Бринер** (Recherches sur le spectre d'absorption infrarouge des ozonides.—IX. Étude de l'ozonation des aldéhydes comportant une double liaison: aldéhyde cinnamique et aldéhyde crotonique. Chastonay Ph. de, Briner E.), Helv. chim. acta, 1954, 37, № 5, 1558—1560 (франц.)

В развитие предыдущих работ по изучению процесса озонирования (ОЗ) коричного (I) и кротонового (II) альдегидов исследовано изменение ИК-спектров поглощения I и II в CCl_4 при ОЗ. По мере ОЗ I интенсивность полосы C=C 1659 *см*$^{-1}$ падает и появляется постепенно усиливающаяся полоса озонида I (III) 1750 *см*$^{-1}$. По прекращении ОЗ ее интенсивность постепенно падает вследствие разложения III с образованием C_6H_5COOH. При ОЗ свыше 50% полоса III расширяется вследствие перекрывания с полосой озонида коричной к-ты, образующегося в результате автоокисления III. Полоса C=O 1700 *см*$^{-1}$ по мере ОЗ ослабляется, причем, начиная с 40% ОЗ, возникает новая, постепенно усиливающаяся полоса 1716 *см*$^{-1}$. Начиная с 20% ОЗ возникает постепенно усиливающаяся полоса 1218 *см*$^{-1}$ (C — O). По прекращении ОЗ эта полоса постепенно исчезает за 10 дней. Кроме того, возникает слабая полоса 913 *см*$^{-1}$ (связи —O—O— в перекисях). Опытами по окислению глиоксалевой к-ты в присутствии III показано, что отсутствие ее в продуктах ОЗ I объясняется тем, что она окисляется в этих условиях до HCOOH и CO_2. При ОЗ II наблюдаются такие же явления. Полоса озонида II (IV) находится при 1739—1740 *см*$^{-1}$, причем IV гораздо устойчивей III. Возникает также полоса 1104 *см*$^{-1}$, постепенно исчезающая в течение 5 дней после ОЗ. Отмечается полное отсутствие в спектрах II полосы C=C. Сообщение VIII, см. РЖХим, 1956, 12134. Н. С.

19129. **Разложение вторичных алкилхлорсульфитов. III. Реакции отщепления и изотопный эффект.** **Бузер, Льюис** (The decomposition of secondary alkyl chlorosulfites. III. The elimination reaction and isotope effects. Boozer Charles E., Lewis Edward S.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 3, 794—796 (англ.)

Для выяснения последовательности стадий в процессе разложения алкилхлорсульфитов с образованием алкилхлоридов и олефинов определен изотопный эффект (ИЭ) при разложении 2-пентилхлорсульфита (I), дейтерированного на 87% в положениях 1 и 3, и найдены выходы 2-пентилхлорида (II) и пентена (III). Разложение проводили в диоксане (IV) и изооктане (V) при 61,5, 77,5 и 95,5°. За расходованием I следили с помощью спектрофотометрич. метода. О выходах III судили по данным титрования выделившегося HCl. Для определения выхода II разработан новый аналитич. метод разбавления оптически активного в-ва. В исследуемый р-р прибавляли навеску II с известной оптич. активностью (ОА). Выход II находили, зная навеску активного II, его исходную ОА и ОА II, выделенного из смеси. Использование зеленой линии ртути дает возможность определить выход II с точностью до 1%. Установлено, что в IV ИЭ при разложении I равен 1,4, в V 3,3. На выходы II изотопное замещение не влияет. Из этого авторы делают вывод, что образование II замедляется на столько же, на сколько образование III, и, следовательно, обе р-ции имеют общую стадию, определяющую скорость, на которой сказывается изотопное замещение. В стадии образования олефина ИЭ отсутствует, так как в положениях 1 и 3 % D тот же, что и в исходном I. Полученные данные, по мнению авторов, согласуются с ранее предложенным механизмом р-ции (см. сообщения I и II J. Amer. Chem., Soc. 1952, 74, 308; РЖХим, 1954, 35779) с участием иона карбония. Различные ИЭ при проведении р-ции в р-ре IV и V авторы объясняют тем, что последний не принимает участия в ионизации I и, следовательно, при р-ции в V положительный заряд на ионе карбония больше, чем в IV и сверхсопряжение с β-атомами H более эффективно. Отсутствию изотопного фракционирования при образовании III дано два объяснения: 1) разрыв одной из пяти C—D связей ведет к усилению остальных

четырех, что и компенсирует уменьшение разности нулевых энергий C—H- и C—D-связей в переходном состоянии; 2) силовая константа разрывающейся связи в переходном состоянии ослаблена незначительно. А. Р.

19130. Разложение вторичных алкилхлорсульфитов. IV. Катализ третичными аминами. Льюис, Коппингер (The decomposition of secondary alkyl chlorosulfites. IV. The tertiary amine catalysis. Lewis Edward S., Coppinger Galvin M.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 3, 796—799 (англ.)

Исследована кинетика разложения изопропилхлорсульфита (**I**) в диоксане при 39,8 и 52,9° в присутствии малых кол-в пиридина (**II**), его третичных и четвертичных солей (HCl-, CH_3Cl-, C_3H_7Cl-, $HClO_4$-пиридин) хинолина, диметиланилина, 2,6-лутидина и $LiClO_4$ при изменении конц-ии катализатора от 0,035 до $10,9 \cdot 10^{-3}$ *моль л*$^{-1}$. Измерена также скорость разложения двух препаратов 2-пентилхлоросульфита [обычного (**III**) и содержащего 86% D (**IV**) у атомов 1 и 3] при 52,9°, катализируемого **II**. Кинетич. измерения проведены с помощью спектрофотометра. Константы скорости в некотором приближении выражаются ур-нием первого порядка $k = k_0 + k_c\ (C)$, где k_0 — константа скорости р-ции в отсутствие катализатора, k_c — константа скорости каталитич. р-ции при конц-ии катализатора *C*. Отклонение *k* от линейности может быть связано с действием соли. **II** и соли **II** имеют одинаковую активность, но четвертичные хлориды активнее третичных аминов. Другие третичные амины действуют почти так же, как **II**, $LiClO_4$ — значительно слабее. Отношение констант скорости р-ций **III** и **IV** в присутствии **II** составляет 1,25, а без катализатора 1,50, разница в энергии активации равна 0,15 *ккал*. Механизм катализа выражается схемой $Cl^- + ROSOCl \rightarrow ClR + SO_2 + Cl^-$. При катализе свободными аминами появление иона хлора приписывается р-ции отщепления HCl от **I**. Разложение 2-бутилхлорсульфита в присутствии соли **II**·HCl идет с оптич. инверсией, в присутствии $LiClO_4$ — главным образом с сохранением конфигурации радикала. Следовательно, имеется различие в механизме действия солей третичных аминов и $LiClO_4$. Б. З.

19131. О сульфонилнитрозамидах. Сообщение IV. Термическая перегруппировка сульфонилметилнитрозамидов. Бур (Thermal rearrangement of sulphonylmethylnitrosamides. IVth communication on sulphonylnitrosamides. Boer Th. J. de), Recueil trav. chim., 1954, **73**, № 9—10, 677—685 (англ.)

Сульфонилметилнитрозамиды $RSO_2N(NO)CH_3$(**I**), где R = *n*-$CH_3C_6H_4$ (**Ia**), *n*-$CH_3OC_6H_4$ (**Iб**) *n*-$NO_2C_6H_4$ (**Iв**), мезитил (**Iг**) при нагревании (выше 95°) в инертном р-рителе разлагаются в арилсульфонаты и N_2. Р-ритель и заместители относительно мало влияют на скорость р-ции. Разложение **Ia** (в анизоле, $C_6H_5NO_2$, C_6H_5Cl и *транс*-декалине) и **Iб**—**Iг** (в C_6H_5Cl) — р-ция первого порядка (установлено по скорости выделения N_2). Предполагаемый механизм р-ции: $\mathbf{I} \rightarrow [RSO_2N^+(=NO^-)CH_3] \longrightarrow RSO_2ON = NCH_3\ (\mathbf{II}) \rightarrow RSO_3^- + CH_3N_2 \rightarrow RSO_3CH_3 + N_2$. Образование S—O-связи при получении промежуточного **II** определяет скорость р-ции. $C_7H_7SO_2N(NO)C_6H_5$ (**III**) и $CH_3SO_2N(NO)C_6H_5$ (**IV**) нитрозо-*азо*-перегруппировке не подвергаются, так как они легко денитрозируются. Из *n*-метоксибензолсульфохлорида и водн. CH_3NH_2 получен *n*-$CH_3OC_6H_5SO_2NHCH_3$, т. пл. 98,5—99,5° (из бзл.), взаимодействием его с $NaNO_2$ в водн. CH_3COOH при 5° синтезирован **Iб**, выход 81%, т. пл. 57—58° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично из *n*-$NO_2C_6H_4SO_2NHCH_3$, т. пл. 109—110° (из бзл.), получен **Iв**, выход 80%, т. пл. 126° (из бзл.-петр. эф.; разл.); из $(CH_3)_3C_6H_2SO_2NHCH_3$, т. пл. 89—90° (из бзл.) — **Iг**, выход 92%, т. пл. 40,5—42° (из эф.-петр. эф.). Добавлением р-ра *n*-толуолсульфохлорида в CCl_4 к р-ру анилина в 2н. HCl синтезирован *n*-толилсульфанилид, выход 86%, т. пл. 100—101° (из бзл.-петр. эф.), превращенный (France и др., J. Chem. Soc., 1940, 369) р-цией с NOCl в термически неустойчивый **III** (при содержании 81% N от рассчитанного), т. пл. 55° (разл.). Метансульфоанилид, т. пл. 99—100° (из водн. сп.), нитрозирован NOCl в **IV**, выход 40%, т. пл. 55—59° (разл.). При ~20° **IV** денитрозируется в течение нескольких дней. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 48859. Е. З.

19132. О сульфонилнитрозамидах. Сообщение V. Термическое разложение высших сульфонилалкилнитрозамидов. Хей, Бур (Thermal decomposition of higher sulphonylalkylnitrosamides. Vth communication on sulphonylnitrosamides. Hey D. H., Boer Th. J. de), Recueil trav. chim., 1954, **73**, № 9-10, 686—694 (англ.)

Изучалось термич. разложение высших сульфонилалкилнитрозамидов. Установлено, что *n*-толуилсульфонилалкилнитрозамиды *n*-$CH_3C_6H_4SO_2N(NO)R$ (**I**), где R= =C_2H_5, *н*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7 и *н*-C_4H_9 разлагаются в инертном р-рителе при 94,4° не только на N_2 и алкиловые эфиры арилсульфокислот, как при разложении арилсульфонилметилнитрозамидов (**II**) (см. сообщение IV, реф. 19131, но также на N_2, *n*-толуолсульфокислоту (**III**) и олефины по предполагаемому механизму:

$$\mathbf{I} \rightarrow n\text{-}CH_3C_6H_4N = NCH_2CH_2R' \xrightarrow{\text{медленно}} n\text{-}CH_3C_6H_4SO_3^- + R'CH_2CH_2N = N^+ \xrightarrow{\text{быстро}} \mathbf{III} + R'CH = CH_2 + N_2;$$

$$RCH_2CH_2N_2^+ \rightarrow RC_2H_4^+ + N_2 \xrightarrow{CH_3C_6H_4SO_3^-} N_2 + n\text{-}CH_3C_6H_4\text{-}SO_3C_2H_4R.$$

Под влиянием **III** часть **I** подвергается денитрозированию с образованием *n*-$CH_3C_6H_4SO_2NHR$ (**IV**), HNO_3 и NO: $\mathbf{I} + \mathbf{III} \rightarrow \mathbf{IV} + C_7H_7SO_2ONO$; $C_7H_7SO_2\text{-}ONO + H_2O \rightarrow \mathbf{III} + HONO$; $3HONO \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$. Р-ция распада **I** строго 1-го порядка. Показано, что скорость разложения увеличивается при переходе от CH_3 к *изо*-C_3H_7 с возрастанием J^+ эффекта. **I** синтезированы из сульфохлоридов и алкиламинов через **IV** необычным путем. Получены в-ва (ниже перечислены R, выход **I** в %, т. пл. в°C **I** и т. пл. в°C **IV** соответственно): C_2H_5, 80 (от сульфохлорида), 62,5—63,5, 42—43,5 (из эф.-петр. эф.); *н*-C_3H_7, 68 (от амида), 27—29; 51—52,5 (из эф.); *н*-C_4H_9, 64 (от амида), 15—18; 42—43,5 (из эф.); *изо*-C_3H_7, 12,2 (от амида), 22—27, 50,5—51,5. Е. З.

19133. О механизме дегидратации γ-гликолей. I. Изучение дегидратации 2-метилпентандиола-2,5 и 2-фенилпентандиола-2,5. Фаворская Т. А., Сергиевская О. В., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 8, 1509—1513

Для проверки ранее высказанного (РЖХим, 1955, 7397, 7398) предположения о том, что образование производных тетрагидрофурана при дегидратации γ-гликолей происходит через промежуточный β-этиленовый спирт, была изучена дегидратация 2-метилпентандиола-2,5 (**I**) и 2-фенилпентандиола-2,5 (**II**). При нагревании до 60° р-ра **I** в разб. H_2SO_4 (pH 1,6) был получен 2-метилпентен-2-ол-5 (**III**), который при перегонке со следами H_2SO_4 при атмосферном давлении изомеризовался в 2,2-диметилтетрагидрофуран. **II** при нагревании с H_2SO_4 (pH 1,6), H_3PO_4 (pH 1,57), HCOOH (pH 2,4) и смесью CH_3COOH-CH_3COONa (pH 3,7) дегидратируется, превращаясь непосредственно в 2-метил-*о*-фенилтетрагидрофуран (**IV**). Специально полученный 2-фенилпентен-2-ол-5 (**V**) в этих условиях не изомеризуется в **IV**, что может быть объяснено наличием в **V** сопряженной системы кратных связей. В жестких ус-

ловиях (кипячение с H_2SO_4; 1 : 3 или 60—85%-ной HCOOH) V, видимо, гидратируется с образованием II, который тотчас дегидратируется в IV. И. Л.

19134. Направление раскрытия цикла при восстановлении пара-замещенных окисей стирола боргидридом лития. Фукс, Вандер-Верф (Direction of ring opening in the reduction of *p*-substituted styrene oxides with lithium borohydride. Fuchs Richard, Vander Werf Calvin A.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 6, 1631—1634 (англ.)

Изучено влияние заместителей на направление р-ции S_N2 раскрытия трехчленного цикла при восстановлении пара-замещ. окисей стирола *n*-$RC_6H_4CHCH_2O$ (I) действием $LiBH_4$ в эфирном р-ре. Кол-во образовавшихся вторичного спирта $ArCH(OH)CH_3$ (II) и первичного $ArCH_2CH_2(OH)$ (III) определялось с помощью фракционированной разгонки или из ИК-спектра. Ниже перечисляются R, общий выход II + III в %, содержание в смеси II+III: Br, 66, 84, 16; H, 100, 74, 26; NO_2, 64, 38, 62; CH_3O, 70, 5, 95. При восстановлении $C_6H_5CHCH_2O$ образуется только вторичный спирт (выход 57%). Таким образом электроноакцепторные пара-заместители благоприятствуют образованию вторичного спирта, а электронодонорные пара-заместители — образованию первичного спирта. Исключением является NO_2-группа. Такого рода отрицательное влияние заместителей связывается с тем, что в промежуточном состоянии ионизация рвущейся связи заходит дальше, чем образование новой (Swain, Langsdorf J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2813). На характер связей в промежуточном состоянии и следовательно на образование II или III влияет ряд факторов: 1) легкость ионизации окисной группы из-за напряжения в трехчленном цикле, 2) сопряжение окисного кольца с фенильной группой, стабилизирующее положительный заряд у вторичного атома С и тем самым облегчающее образование I; 3) координация электрофильных агентов у окисного кислорода, облегчающая разрыв кольца; 4) отсутствие заряда на нуклеофильном реагенте или высокая поляризуемость этого реагента, понижающие степень образования новой связи в промежуточном состоянии (так, ион N_3^- с большой поляризуемостью атакует лишь вторичный С); 5) сопряжение с заместителем или электронодонорные свойства заместителя, стабилизирующие положительный заряд у вторичного атома С. Указанные факторы могут действовать так, что эффект заместителя меняется от положительного до отрицательного. По мнению авторов, исключение в случае *n*-NO_2 объясняется тем, что в результате его сильных электроноакцепторных свойств в промежуточном состоянии образование новой связи заходит дальше, чем ионизация рвущейся связи и таким образом порядок влияния заместителей меняется на обратный. Т. Б.

19135. Метанолиз оптически активного кислого 2,4-диметилгексил-4-фталата. Дёринг, Цейсс (Methanolysis of optically active hydrogen 2,4-dimethylhexyl-4-phthalate. Doering W. von E., Zeiss Harold H.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 19, 4733—4738 (англ.)

Для изучения р-ции замещения при третичном углеродном атоме исследовался сольволиз в CH_3OH оптически активного кислого 2,4-диметилгексил-4-фталата (I), ранее разделенного на оптические изомеры (Doering, Zeiss, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 147):

$$(CH_3)_2CHCH_2\overset{*}{C}(CH_3)(C_2H_5)OCOC_6H_4COOH \quad I \xrightarrow{CH_3OH}$$

$$\rightarrow (CH_3)_2CHCH_2\overset{*}{C}(CH_3)(C_2H_5)OCH_3 \ (II).$$

Авторы исключают возможность образования в качестве промежуточных продуктов 2,4-диметилгексанола-4 (отсутствует в продуктах р-ции, дает в тех же условиях лишь 25% II) или сопряженных олефинов, так как они устойчивы в кипящем CH_3OH в присутствии 0,7% сухого HCl. Метанолиз осуществляли кипячением I ($[\alpha]_D^{22}$ +6,1°) в абс. CH_3OH в течение 9 дней. Полученный II ($[\alpha]_D^{23}$+2,53°) содержал 43% инверсии продукта конфигурации и 57% продукта рацемизации; с учетом рацемизации эфира в этих условиях исправленные значения составляли

$$A \underset{}{\overset{2H_2O}{\rightleftharpoons}} Б \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} \ldots; \quad Б \underset{\text{инверсия}}{\rightleftharpoons} Г; \quad Г \underset{\text{рацемизация}}{\rightleftharpoons} В$$

соответственно 61 и 39%. При проведении метанолиза 36 час. из I ($[\alpha]_D^{23}$ +3,1°) получили II ($[\alpha]_D^{22}$ + 1,54°), что соответствует 54,5% инверсии и 45,5% рацемизации (исправленные значения). Авторы полагают, что эти данные исключают гипотезу об одноступенчатом стереохимич. специфич. протекании р-ции и делают возможной двух- (или более) ступенчатую схему. Авторы подробно рассматривают р-цию сольволиза на основе гипотезы, учитывающей роль р-рителя (Winstein S. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2700) в образовании промежуточного продукта. *Б* может перейти в продукт *Г*, снова перейти в *А* или превратиться в новый промежуточный продукт *В*. Если *А* оптически активно, то *Б* сохраняет оптическую активность и дает непосредственно *Г* с полным обращением конфигурации, *А* с полным сохранением и *В* с потерей оптической активности. Конфигурация продукта будет зависеть от относительных величин энергии активации процессов *Б* → *Г* и *Б* → *В*. Е. Л.

19136. Специфические эффекты растворителей при гидролизе *n*-нитробензгидрилбромида. Смит, Леффлер (Specific solvent effects in the hydrolysis of *p*-nitrobenzhydryl bromide. Smith Bill B., Leffler J. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 9, 2509—2511 (англ.)

Гидролиз *n*-нитробензгидрилбромида (I) в водно-ацетоновых р-рах (II) ускоряется на 14—39%, энтальпия активации (ΔH) уменьшается и энтропия активации *S* становится менее отрицательной при замене части II гексаном (III), *n*-диметоксибензолом (IV), *м*-диметоксибензолом (V), нитробензолом (VI) и бензолом (VII). Наибольшее влияние оказывает III. Авторы считают мало вероятным объяснение этого явления с помощью нулевой гипотезы (Youden, «Statistical Methods for Chemists», John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., 1951) и предлагают механизм, согласно которому большие и относительно неполярные молекулы I и его переходный комплекс окружены избирательно компонентами р-рителя, часть из которых при р-ции должна быть вытеснена молекулами H_2O, что легче всего происходит по отношению к III. Более низкая энергия активации в случае ароматич. соединений, по сравнению с II, объясняется комплексообразованием первых с I в переходном состоянии. С увеличением кол-ва H_2O в II увеличивается скорость р-ции, происходящей почти целиком за счет изменения *S*, а не *H*. Это указывает на малую вероятность ускорения р-ции в результате вытеснения H_2O из в-ва ком-

XUM

плекса неполярными р-рителями. Если влияние H_2O сводится только к концентрационному эффекту, то р-ция является от би- до тетрамолекулярной по отношению к H_2O. Найдены значения $\Delta H^{\neq}$ (*ккал/моль*) и $\Delta S^{\neq}$ (*кал/моль град*) в следующих р-рителях (цифры в скобках означают молярность при **I** 0,0321—0,0322 *моля*) H_2O (4,61) + **II** (12, 48) 20,13 ± 0,07, —21,82 ± 0,21; H_2O (5,32) + **II** (12,25) 20,25 ± 0,14; —20,68 ± 0,37; H_2O (6,00) + **II** (12,08) 20,07 ± 0,14; —20,39 ± 0,42; H_2O (4,62) + **II** (10,77) + **III** (0,973) 19,34 ± 0,09; —23,71 ± 0,27; H_2O (4,64) + **II** (10,87) + **IV** (0,990) 19,90 ± 0,07,—22,05 ± 0,19; H_2O (4,61) + **II** (10,79) + + **V** (0,944) 19,94 ± 0,08; —21,75 ± 0,23; H_2O (4,61) + + **II** (10,79) + **VI** (1,230) 20,07 ± 0,08; —21,41 ± ± 0,23; H_2O (4,61) + **II** (10,79) + **VII** (1,399) 20,09 ± ± 0,06; —21,65 ± 0,18. **I** получен действием 48%-ной HBr и конц. H_2SO_4 (20 час.) на *n*-нитробензгидрол, синтезированный из *n*-нитробензофенона (оба в-ва обладают сильным кожнораздражающим действием), т. кип. **I** 155—165°/10^{-3} — 10^{-4} *мм*. Г. П.

19137. Гель гидрата окиси лантана как ускоритель гидролиза эфиров фосфорной кислоты. Батчер, Уэстхеймер (The lanthanum hydroxide gel promoted hydrolysis of phosphate esters. Butcher W. W., Westheimer F. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2420—2424 (англ.)

Используя данные Бамана (Bamann E., Meisenheimer M., Chem. Ber., 1938, **71**, 1711) об ускорении гидролиза α-глицерофосфата с $La(OH)_3$ (**I**), $Th(OH)_4$ и гидратом окиси церия, авторы обнаружили ускорение гидролиза моноалкилфосфатов $ROP(O)(OH)_2$ (**II**) в присутствии **I** при pH 8,5 и 78°. **II** ($R=CH_2CH(OCH_3)CH_3$) гидролизуется при pH 4 или с **I** при pH 8,5 с полным сохранением конфигурации, и по данным исследования с O^{18} и стереохим. данным гидролизуется P—O-связь. С 1,8 *M* р-ром H_2SO_4 имеет место рацемизация. **II** ($R = C_2H_5$) получают смешением 0,2 моля $POCl_3$ и 0,2 моля воды при охлаждении и далее 12 час. при т-ре ~20°; потом добавляют 0,2 моля спирта при 0°. Через 2 часа HCl-газ удаляют пропусканием тока воздуха, добавляют 100 *мл* воды и нейтрализуют горячим р-ром $Ba(OH)_2$. Ba-соль **II** ($R = C_2H_5$) перекристаллизовывают из водн. спирта и сушат при 110°. Ba-соль **II** ($R = CH_2CH(OCH_3)CH_3$) получают аналогично. $BaCl_2$ удаляют добавлением Ag_2O, выход 20%. Ba-соль **II** ($R = CH(CH_3)CH_2OCH_3$) получают добавлением алкоголята Na (из 0,2 моля $CH_3CH(OH)CH_2OCH_3$ (**III**) и 0,2 *г-атома* Na в 250 *мл* сухого эфира) к 0,2 моля $POCl_3$ в 250 *мл* эфира (3 часа при 0°). Эфир удаляют, а остаток растворяют в 100 *мл* воды и нейтрализуют $Ba(OH)_2$, выход 40%. При добавлении окиси пропилена к 1,1 моля CH_3OH с 2% (по весу) H_2SO_4 и кипячении 1 час. получают $CH_3CH(OCH_3)CH_2OH$ (**IV**), выход 0,4 моля, т. кип. 131—132°, и 0,5 моля **III**, 3,5-динитробензоат **IV**, т. пл. 95° (из лигр.). Получение **III** (см. Петров А. А., Ж. общ. химии, 1944, **14**, 1038); 3,5-динитробензоат **III**, т. пл. 84° (из лигр.). Для разделения оптически активных (ОА) **III** переводят их фталевым ангидридом (48 час., 105°) в кислый эфир и далее получают соль с бруцином в ацетоне, которую дважды перекристаллизовывают из ацетона и 5 раз из спирта-лигроина. Соль с бруцином (т. пл. 146°) обрабатывают р-ром NaOH и продукт перегоняют, получают азеотроп ОА **III** с водой (т. кип. 96,5°; d_4^{20} 0,986; $[\alpha]_D$ 19°), из которого выделяют ОА **III** с $[\alpha]_D$ 3,8°; 3,5-динитробензоат, т. пл. 90°. Гидролиз **II** проводят в колбе с колонкой Подбильняка. Смесь 0,25 моля глицина, 0,2 моля NaOH, 0,2 моля $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и 0,03 моля ОА Ba-соли **II** ($R = CH_2CH(OCH_3)CH_3$) кипятят 4 дня и отгоняют 2 *мл* азеотропа. **III** и **IV** идентифицируют в виде 3,5-динитробензоатов. Методом колориметрии (Murray W. M., Ashley S. E. Q., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1938, **10**, 1) определена константа скорости (*к*) гидролиза оксиэтилфосфата при 78° (1,5—1,6·10^3 мин$^{-1}$). Приведен график скорости гидролиза **II** при 78° в зависимости от pH. Приведены *к* для **II** в присутствии геля **I** (pH 8,5, 78°) (перечисляются R, 10^4 *к* мин$^{-1}$): CH_2CH_2OH, 16; $CH_2CH_2NH_2$, 13; холин, 2,8; $CH_2CH_2OCH_3$, 2,3; $CH(CH_3)CH_2OCH_3$, 1,0; C_2H_5, 0,2; $CH(CH_3)CH_3$, 0,03. Для **II** ($R = C_2H_5$) при pH 8,5 без **I** $к < 10^{-6}$ мин$^{-1}$. Обсуждаются возможные механизмы гидролиза **II** с **I** и без **I**. В. Г.

19138. Деалкилирование диизопропилфосфита хлористым водородом. Кемпбелл, Чадуик (Dealkylation of diisopropyl phosphite by hydrogen chloride. Campbell C. H., Chadwick D. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3379—3380 (англ.)

Изучение кинетики деалкилирования (*изо*-$C_3H_7)_2POH$ (**I**) в 4—7%-ном р-ре HCl (газа) в **I** показало, что р-ция подчиняется кинетич. ур-нию второго порядка по отношению к HCl; при 25° k_2 1,89·10^{-6} *л / моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$ и при 40° 10,2·10^{-6} *л / моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$; энергия активации 20,9 *ккал/моль*. Выделение тепла (10,7 *ккал/моль*) при растворении HCl в избытке **I** (в мол. отношении 1 : 160) объясняется образованием комплекса **I** с HCl. Предложен механизм р-ции: $(RO)_2POH \rightleftarrows (RO)_2POH \cdot HCl$ (**II**); **II** + HCl → $ROP(OH)_2 \cdot HCl$ + RCl. В. Г.

19139. К химизму внутрианионной изомеризации эфиров. Виттиг, Клауcницер (Zum chemismus der intraanionischen Ätherisomerisation. Wittig Georg von, Clausnizer Renate), Liebigs Ann. Chem., 1954, 588, № 2, 145—166 (нем.)

На основе опубликованных данных (РЖХим, 1955, 7496) и исследования изомеризации бензгидрилфенилового (**I**) и бензгидрил-*n*-толилового (**II**) эфиров авторы проводят параллель между внутрикатионными и внутрианионными (перегруппировка Стевенса, перегруппировка эфиров) процессами изомеризации, учитывая, что подвижность групп атомов в ряду *n*-$CH_3OC_6H_4$, *n*-$CH_3C_6H_4$, C_6H_5, *n*-$O_2NC_6H_4$ падает при внутрикатионной и возрастает при внутрианионной перегруппировках. Предложена схема механизма р-ции перегруппировки эфиров, объясняющая легкость перехода электроноакцепторных групп:

I (0,005 моля) нагревали при 100° 14 час. в присутствии эфир. р-ра KNH_2 (0,01 моля), р-р разлагали CH_3OH, промывали щелочью и водой. После удаления эфира и экстрагирования остатка петр. эфиром был получен трифенилкарбинол (**III**), выход 87%. Нагреванием **II** в тех же условиях в течение 17 час. получили дифенил-*n*-толилкарбинол с 77%-ным выходом. При изомеризации **I** в присутствии 0,008 моля пиперидина (100°, 28 час.) **III** был получен с 78%-ным выходом, наряду с 10% неизмененного **I**, в то время, как нагревание **I** с пиперидидом калия (100°, 50 час.) привело к неизмененному **I** (97%). Эти данные, по мнению авторов, подтверждают внутримолекулярное течение процесса изомеризации без возникновения промежуточных кинетически независимых частиц. При исследовании изомеризации металлированных бензгидрилфениловых эфиров, полученных разложением бензпинакондифенилового эфира (**IV**), показано, что скорость перегруппи-

ХИМ

ровки зависит от основности р-рителя и природы катиона. Установлено, что при сильном встряхивании суспензии **IV** в абс. тетрагидрофуране вместе с расщепляющим металлом, расщепление **IV** литием заканчивалось за 20 мин., натрием за 15 мин. и калием за 3 мин.; выходы **III** соответственно 31, 11 и 8%. Изомеризация эфира в карбинол в пиридине, по сравнению с изомеризацией в тетрагидрофуране, проходила с меньшими выходами (соответственно 16 и 30% после нагревания при 40°, 5 час.). Авторы полагают, что р-ритель облегчает диссоциацию по схеме $R—M + :B \rightleftarrows R^- + MB^+$ (где M—металл); одновременно происходит и внутреннее комплексообразование: $(C_6H_5)_2C(M)OC_6H_5 \rightleftarrows (C_5H_5)_2C^- — O^+(M)C_6H_5$, которое ослабляет связь кислорода с фенильным остатком и облегчает его перегруппировку от кислорода к углероду, несущему отрицательный заряд. Падение скорости изомеризации в пиридине связано с предпочтительным присоединением ионов металла к свободной электронной паре азота по сравнению с внутренним комплексообразованием, облегчающим изомеризацию. Возможно, что движение катиона металла от углерода к кислороду протекает одновременно со сдвигом органич. группы с образованием переходного состояния типа (*A*). Падение скорости перегруппировки в ряду производных Li, Na, K объясняется уменьшением склонности катиона металла к внутреннему комплексообразованию с возрастанием радиуса иона, несмотря на растущую тенденцию к диссоциации. Zn- и Mg-органич. эфиры не способны к изомеризации, так как не склонны к отделению катиона металла от карбониевого иона. Е. Л.

19140. К вопросу о диссоциации органических оксисоединений. Гинзбург О. Ф., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1954, № 30, 34—37

Спектры поглощения карбинольных оснований кристаллич. фиолетового (в нитробензоле) и малахитового зеленого (в 60%-ном водн. ацетоне) совпадают со спектрами соответствующих красителей, но имеют заметно меньшую интенсивность, что объясняется диссоциацией их с образованием катиона красителя по ур-нию $RR'R''COH \rightleftarrows RR'R''C^+ + OH^-$. При добавлении NaOH к водн. р-ру красителя антипириновый оранжевый pH сначала мгновенно возрастает, а затем постепенно уменьшается до установления равновесного состояния, величина pH которого зависит от кол-ва прибавленной щелочи. Это говорит о наличии в данном случае своего рода «медленной нейтр-ции», обусловленной равновесием $RR'R'''C^+ + H_2O \rightleftarrows R'R''R'''C — OH + H^+$. Измерены pH водн. р-ров иодистых и бромистых солей красителей при 19 ± 1° (в скобках указаны конц-ии красителя): малахитовый зеленый бромид 4,95 ($1,48 \cdot 10^{-3}$), иодид 5,02 ($1,05 \cdot 10^{-3}$), кристаллич. фиолетовый бромид 6,40 ($7,45 \cdot 10^{-4}$), иодид 6,35 ($9,6 \cdot 10^{-4}$); антипириновый оранжевый 4,70 ($1,53 \cdot 10^{-4}$); иодметилат 9-фенилакридина 6,10 ($2,27 \cdot 10^{-4}$). Из полученных данных по pH р-ров вычислены константы диссоциации (K_0) при 19 ± 1° соответствующих карбинольных оснований (приведены без скобок); кроме того, из колориметрич. данных (Goldaone, Philipps J. Chem. Soc., 1949, 1724) вычислены K_0 при 25 ± 2° (данные в скобках) этих и некоторых других оснований: тетраметил-4,4′-диаминотрифенилкарбинол $9,24 \cdot 10^{-8}$ ($9,55 \cdot 10^{-8}$); гексаметил-4,4′, 4″-триаминотрифенилкарбинол $3,76 \cdot 10^{-5}$ ($2,76 \cdot 10^{-5}$); парарозанилин ($4,47 \cdot 10^{-7}$); тетраэтил-4,4′-диминотрифенилкарбинол ($9,55 \cdot 10^{-7}$); 4,4′-диаминотрифенилкарбинол ($2,88 \cdot 10^{-9}$); диантипирилфенилкарбинол $2,88 \cdot 10^{-8}$; диантипирил-*п*-хлорфенилкарбинол $1,05 \cdot 10^{-8}$; диантипирил-*п*-нитрофенилкарбинол $3,17 \cdot 10^{-10}$. Повышение основности электронодонорных заместителей в пара-положениях к центральному атому углерода ведет к увеличению K_0, а введение электроноакцепторных — к уменьшению. Н. С.

19141. Механизм реакций образования оксикарбонильных соединений. Роль конденсирующего агента и влияние структурных эффектов. Дюбуа (Mécanisme des réactions hydroxycarbonyliques. Rôle de l'agent condensant et influence des effets structuraux. Dubois J. E.), Bull. Soc. chim., France, 1955, № 2, 272—278 (франц.)

Рассмотрены р-ции образования β-оксикарбонильных соединений и на основании «кислотно-основной» схемы р-ции показано значение агентов кетолизации. Кетолизация может производиться каталитич. путем, когда малые кол-ва конденсирующего агента (КА) в процессе р-ция регенирируются и конденсируют относительно большие кол-ва кетона (напр., ацетон при действии KOH). Регенерированный КА может вызвать обратный распад кетола. Последнее можно избежать: а) связыванием протона на этапе, предшествующем кетолизации: $CH_3COR + Br_2 \rightarrow HBr + BrCH_2COR$, $BrCH_2COR + Mg + CH_3COR' \rightarrow CH_3C(R')(OMgBr)(CH_2OR$; б) связыванием протона в виде слабой к-ты; в) связыванием протона в виде газообразного углеводорода. Когда выход кетола зависит от кол-ва КА, р-ция является не каталитической. При применении RMgX как КА необходимо подобрать условия, при которых не имело бы места обычное присоединение, что зависит от пространственной структуры кетона и КА. Показано, что *изо*-C_3H_7MgCl (**I**) и *трет*-C_4H_9MgCl являются хорошими КА. Применяя **I**, получены кетолы, исходя из кетонов типа CH_3COR (перечисляются R, выход в %): C_4H_9, 50; C_5H_{11}, 61; C_6H_{13}, 50; *изо*-C_3H_7, 70; *изо*-C_4H_9, 55; *втор*-C_4H_9, 53; *трет*-C_4H_9, 62; кетоны типа RCH_2COCH_2R: CH_3, 52—55; C_2H_5, 52—53; ацетофенон, 40—45; циклогексанон, 50—54. Начиная от пентанона-2 выходы такие же, как и при применении смешанных аминомагниевых соединений. Активность КА зависит от стабильности получающихся анионов. Она растет в ряду $:OH < :OR < :NHC_6H_5 < :NR_2 < :CH_2R$. В случае смешанных алкоголятов Mg их активность зависит от R; так активность растет в ряду: $OH < :OCH_3 < :OC_2H_5 < :OC_2H_5 < :OC_4H_9 < :OC_5H_{11}$. Активность ROMgJ больше вследствие индуктивного эффекта $+I$. На основании теории ионизации рассмотрены правила альдолизации (Lieben, Monatsh., 1901, **22**, 289) и кетолизации (Dubois, C. r. Acad. Sci., 1947, **224**, 1506). Библ. 24 назв. В. Э.

19142. Катализируемая основанием перегруппировка мостиковых α-дикетонов, не являющаяся перегруппировкой типа бензиловой кислоты. Бернелл, Тейлор (A base-catalysed rearrangement, of non-benzilic acid type, of a bridged α-diketone., Burnell R. N. Taylor W. J.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3636—3637 (англ.)

Катализируемая щелочью перегруппировка аддукта (**I**) тетрахлор-*о*-бензохинона со стиролом (Horner, Merz Liebigs Ann. Chem., 1950, **570**, 89) проходит, по мнению авторов, через промежуточное образование в-ва (**II**.

Под действием щелочи **II** через промежуточное образование (**III**) превращается в 2,5-дикарбокси-4-хлордифенил (**VI**). **II** получена нагреванием при 40° **I** с 2 н.

NaOH в течение 1 часа с последующим подкислением смеси, т. пл. 235° (метанол-вода); диметиловый эфир **II**, т. пл. 78° (из водн. CH_3OH). Строение **II** подтверждено УФ-спектром, сходным со спектром диметилового эфира циклогексадиен-1,3-дикарбоновой-1,4 к-ты. Аналогичной перегруппировки не наблюдается для аддукта тетрабром-*o*-бензохинона с фенилацетиленом. Выделенный 1,2,3,4-тетрабром-5,6-диокси-8-фенилбицикло-[2,2,2]-октадиен-2,7, т. пл. 172° (CH_3OH), стабилен в воде или разб. H_2SO_4 и быстро разлагается р-рами $NaOCOCH_3$, Na_2CO_3 или NaOH. Т. Б.

19143. Механизмы реакций отщепления. XIII. 1,4-сопряженное отщепление. 1. Некоторые производные *мезо*-дигидроантрацена. Кристол, Бараш, Тиман (Mechanisms of elimination reactions. XIII. 1,4-Conjugate eliminations. I. Some *meso*-dihydroanthracene derivatives. Cristol Stanley J., Batasch Werner, Tieman Charles H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 583—590 (англ.)

Изучена р-ция 1,4-сопряженного отщепления под влияиием щелочей и температурных воздействий от *цис-* и *транс*-производных *мезо*-дигидроантрацена: дибензоатов *цис-* и *транс*-1,5-дихлор-9,10-дигидроантрадиолов-9,10 (*цис-* и *транс*-**I**), диацетатов *цис-* и *транс*-1,5-дихлор-9,10-дигидроантрадиолов-9,10 (*цис-* и *транс*-**II**), монобензоата *транс*-1,5-дихлор-9,10-дигидроантрадиола-9,10 (*транс*-**III**), *транс*-1,8,9,10-тетрахлор-9,10-дигидроантрацена (*транс*-**IV**), *цис-* и *транс*-1,5-дихлор-9,10-дигидроантрадиолов-9,10(*цис*-и*транс*-**V**)

Cl R' R"

RCOO H Cl

I-III

транс-**I** R = C_6H_5, R' = H, R" = C_6H_5COO;
цис-**I** R = C_6H_5, R' = C_6H_5COO, R" = H;
транс-**II** R = CH_3, R' = H, R" = CH_3COO;
цис-**II** R = CH_3, R' = CH_3COO, R" = H;
транс-**III** R = C_6H_5, R' = H, R" = OH;

Установлено, что под действием NaOH в р-ре этанол-диоксан *транс*-**I** и *транс*-**II** легко отщепляют к-ту с образованием соответственно бензоата или ацетата 1,5-дихлорантрола-9 (**VI** и **VII**), а *транс*-**III** отщепляет молекулу воды с образованием **VI**. *транс*-**IV** отщепляет HCl с образованием 1,8,10трихлорантрацена. При той же обработке *цис*-**I** превр-щается главным образом в *цис*-**V**, причем одновременао образуется небольшое кол-во (3,3% при 22° и 7% нри 62°) 1,5-дихлорантрола (**VIII**) или 1,5-дихлорантрона (**IX**) (идентифицированы превращением в 1,5-дхлорантрахинон (**X**)). *цис*-**II** ак тически не изменяется в условиях р-ции. Кинетич. исследования показали, что k в *л/сек/моль* при 22,44° для *транс*-**I** 0,175, *цис*-**I** 0,000143, *транс*-**II** 0,0717, *транс*-**III** 0,356, *транс*-**IV** 0,550, для *транс*-**V** 0,0108 и *цис*-**V** 0,0002 Таким образом, в исслерованных системах *транс*-производныее вступают в д-цию 1,4-сопряженного отщепления со значительно бо ршей скоростью, причем отщепляются лишь *цис*-располльенные заместели. При температурных воздейсожях наблюдается та же правильность. Так, при нагревании до т-ры плавления *транс*-**I** и *транс*-**II** образуется соответственно **VI** и **VII**, а *пис*-**I** и *цис*-**II** при этом не изменяются. Авторы обсуждают причины преимущественного *цис*-отшепления и указывают на возможность электронного и пространственного влояния атомов Cl в 1 и 4 кольцах антрацена на этот процесс. Для синтеза *цис-* и *тринс*-**II** 10 ммолей 1,5-оихлор-9,10.дибром-9,10-дигидвоантрацена, т. пл. 176—180° (разл.), полученного бромированием 1,5-дихлорантрацена в CCl_4, кипятят 25 мин. с р-ром 7 *г* безводн. CH_3COONa в 35 *мл* лед. CH_3COOH. Охлаюд. смесь выливают на лед и офильтровывают осадок, выход 60%. Фракционной кристаллизацией из диоксана (40%) и ацетона выделяют 1 *г* *цис*-**II**, т. пл. 246° и 0,5 *г* *транс*-**II**, т. пл. 263—265° (разл.). *цис-* и *транс*-**V** получают восстановлением 0,05 моля **X** $LiAlH_4$ (0,09 моля) в 200 *мл* эфира при 20°. Через 20 дней прибавляют 200 *мл* эфира, 100 *мл* воды и 50 *мл* 2н. H_2SO_4. После отгонки эфира в-во экстрагируют 80 *мл* теплого ацетона, выделено 7% *цис*-**V**, т. пл, 210—212° (из толуола). При экстрагировании остатка кипящим диоксаном или пиридином получают 52% *транс*-**V**, т. пл. 244—245°. Обработкой 1,4 ммоля *транс*-**V** в 5 *мл* пиридина и 5,2 ммоля C_6H_5COCl 12 час. при охлаждении льдом получают *транс*-**I**, выход 62%, т. пл. 253,5—254° (разл., из диоксана). Аналогично получают *цис*-**I** из *цис*-**V**, выход 76%, т. пл. 250—251°. *цис-* и *транс*-**I** получают также из 1,5,9, 10 тетрахлор-9,10-дигидроантрацена. *транс*-**III** получают обработкой *транс*-**V** (2 ммоля) 3,9 ммоля C_6H_5COCl в 7 *мл* пиридина 12 час. при охлаждении льдом. Прибавляют воду и фракционной кристаллизацией из диоксана получают с выходом 15% *транс*-**III**, т. пл. 180—181° (из толуола, затем из диоксана). При кипячении (2 часа) 1,5 ммоля **IX** и 5 ммолей ацетангидрида в 5 *мл* сухого пиридина с последующим прибавлением воды получают количественно **VII**, т. пл. 177,5—178° (из ацетона). Аналогично получают **VI**, выход 93%, т. пл. 178—179° (из ацетона). К р-ру 0,046 ммоля *цис*-**I** в 45 *мл* 75%-ного спиртового диоксана при 62,3° добавляют 0,00640 н. NaOH до 50 *мл*, а через 1 час — 0,4 ммоля CH_3COOH в спирте и р-ритель удаляют в вакууме при 40—50°. Остаток растворяют в 2 *мл* ацетона, упаривают, прибавляют воду до помутнения и центрифугируют, получают *цис*-**V**, выход 64%, т. пл. 216—217° (из толуола). При 22° выход *цис*-**V** 98%. К 0,00077 моля *транс*-**III** прибавляют 0,0025 *M* NaOH в 100 *мл* 75%-ного спиртового диоксана. Через 44 мин. при 22,4° процесс прекращают добавкой CH_3COOH. Отгоняют р-ритель, осадок извлекают ацетоном, получают **VI**, выход 58%, т. пл. 173,5—175° (из толуола, затем из ацетона). Сняты УФ-спектры и спектры в видимой области *транс*-**I** и *цис*-**I**, *транс*-**II** и *цис*-**II**, *транс*-**III**, *транс*-**V** и *цис*-**V**, **VI**, **VII**, **IX**, **X** и Na соли **VIII**. Подробно описана методика кинетич. измерений и расчет k_2. Сообщение XII см. РЖХим, 1955, 42861. З. П.

19144. Реакция пиридина с иодистым метилом. Анантакришнан, Падманабхан (The reaction between pyridine and methyl iodide. Anantakrishnan S. V., Padmanabhan V. S.), Current Sci., 1954, **23**, № 6, 188—189 (англ.)

Исследовано взаимодействие пиридина с CH_3J в ацетоне и 95%-ном спирте. Очевидно механизм образования иодметилата включает стадию сольватации активированного комплекса в переходном состоянии. Определена энергия активации р-ции в 95%-ном спирте (17820 *ккал*) и в ацетоне (11280 *ккал*). Хотя частотный фактор во втором случае ниже, скорость р-ции в ацетоне больше, чем в спирте (для т-ры 40—60°), что указывает на решающую роль энергии активации. А. Г.

19145. О переаминировании при синтезе индола по Бишлеру. Вейнганд, Рихтер (Über den Aminaustausch bei der Indolsynthese nach Bischler. Weygand Friedrich, Richter Ekkehard), Chem. Ber., 1955, **88**, № 4, 499—508 (нем.)

Исследовано взаимодействие фенациланилина (**I**) с меченным C^{14} анилином (**II**) и фенацил-*м*-броманилина (**III**) с мнченным Br^{82} *м*-броманилином (**IV**) в присутствии бромгидратов соответствующих анилинов. Показано, что уже при 100° происходит обмен остатков анилина между **I** и **II**. Измерение радиоактивности продуктов р-ции (соответствуюший индол и анилин) указывает на равномерное распределение радиоактивных

молекул между ними. Наиболее вероятными кажутся схемы механизма превращений, предложенные ранее (Julian P. L. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 1203; Brown F., Mann F. G., J. Chem. Soc., 1948, 847, 858). При взаимодействии **III** с **IV** образуется 6-Br^{82}-2-фенилиндол, строение которого доказано окислением в 4-бром-2-бензоиламинобензойную к-ту и последующим омылением в 4-бром-2-аминобензойную к-ту. А. Г.

19146. Механизм аномеризации ацетилированных алкилглюкопиранозидов. Лемьё, Шайлук (A mechanism for the anomerization of acetylated alkyl glycopyranosides. Lemieux R. U., Shyluk W. P.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 1, 120—127 (англ.)

Рацемический C^{14}-метилтетраацетил-β-D-глюкопиранозид (**I**) в смеси с метилтетраацетил-β-L-глюкопиранозидом (**II**) при действии BF_3 или $TiCl_4$ претерпевает аномеризацию с образованием α-форм **I** и **II**, причем C^{14} — метильная группа из **I** не переходит к α-**II**. Это доказывает, что аномеризация является внутримолекулярной перегруппировкой. Предполагается, что аномеризация не проходит через стадии разрыва цикла и нового его замыкания (Lindberg, Acta Chem. scand., 1949, **3**, 1153), а происходит образование промежуточного двуионного соединения, причем анионом является аглюконовая часть молекулы, а катионом — замещ. остаток глюкозы. Более стабильные промежуточные соединения, образуемые β-алкилглюкозидами, могут перегруппировываться в α-алкилглюкозиды. Менее стабильные промежуточные соединения, напр., образуемые β-фенилглюкозидом, β-пентаацетатом глюкозы, β-(карбэтоксиметил)-тетраацетилглюкозой, распадаются на 2 отдельных иона с расщеплением глюкозидной связи. И. Л.

19147. К изучению кетоенольной таутомерии. Меркель (Zur Kenntnis der Keto-Enol-Tautomerie von β-Diketonen. Merkel Erich. Diss., Naturwiss.-math. F., Heidelberg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 5, 361 (нем.)

См. также: Строение органич. соед. 18476. 18477, 18491, 18531, 18533, 18534, 18537, 18570, 18578, 19192, 19199, 19212—19214, 19319, 20241. Реакционная способность 18478, 18793, 19310, 10241. Механизм и кинетика р-ций 18500, 18777, 18779, 18781, 18782, 18790, 18792, 18794, 18795, 18797—18803, 18834, 19160, 19281, 19350, 19817, 20662, 20761

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

19148. Борогидриды щелочноземельных металлов и их применение в органическом синтезе. Коллонич, Фукс, Габор (Alkaline-Earth Borohydrides and their applications in organic syntheses. Kollonitsch J., Fuchs O., Gábor V.), Nature, 1955, **175**, № 4451, 346 (англ.)

Кратко изложены данные о применении борогидридов щел.-зем. металлов, особенно $Ca(BH_4)_2$, для восстановления. Из эфиров карбоновых к-т получены первичные спирты с хорошим выходом (напр., выход спирта из *n*-$NO_2C_6H_4COOC_2H_5$ 96%, из $NH_2CH_2COOC_2H_5$ 70%, из этилового эфира *трео*-*n*-нитрофенилсерина 88%; азлактоны дают соответствующие аминоспирты (напр., из 2-фенил-4-бензилиденоксазолона-5 получен α-бензоиламинокоричный спирт). Восстановление проводят в тетрагидрофуране (**I**) или в OH-содержащих р-рителях (спирт или $C_2H_5OH + H_2O = 1:1$). Р-цию в спирте проводят при т-ре от —20° до —10° во избежание разложения $Ca(BH_4)_2$, восстановление обычно требует 4—10 час. Методика восстановления в **I**: р-р эфира в **I** перемешивают несколько часов со смесью CaJ_2 и $NaBH_4$ при 0—25° (или $>25°$). Твердый $Ca(BH_4)_2$ получают из $CaCl_2$ и $NaBH_4$ в **I** (4—8 час. перемешивания, упаривание р-ра в вакууме). По восстановительным свойствам $Sr(BH_4)_2$ и $Ba(BH_4)_2$ подобны $Ca(BH_4)_2$; $Ca(BH_4)_2$, $Ba(BH_4)_2$ и $Sr(BH_4)_2$ более активные восстановители, чем $NaBH_4$, $LiBH_4$ и KBH_4. Борогидриды щел.-зем. металлов дают нейтр. р-ры и по сравнению с $LiAlH_4$ обладают бóльшей селективностью восстановления и безопасны в работе. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 35786. М. К.

19149. Удаление перекисей из эфиров гидроокисью церия. Рамзи, Олдридж (Removal of peroxides from ethers with cerous hydroxide. Ramsey J. B., Aldridge F. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2561—2562 (англ.)

$Ce(OH)_3$ дает со многими перекисями окрашенный (красновато-коричневый) осадок. Это используется для очистки эфиров от перекисей. Всего исследовано 19 эфиров. Интересно, что перекись ди-*трет*-бутила не дает осадка с $Ce(OH)_3$; обычно осадок выпадает не более чем за 15 мин. Р-ция проходит с добавлением воды (1—2*мл*), иначе скапливающийся осадок замедлит р-цию до 3—4 час. Бурый осадок удаляется вместе с непрореагировавшим $Ce(OH)_3$ центрофугированием полностью (кроме аллилэтилового и бензил-*н*-бутилового эфиров, которые дают положительную пробу на Ce с бензидином). Л. М.

19150. Бромирование этилена и стирола комплексными соединениями брома и простых эфиров. Домбровский, Глебова (Бромування етилену і стиролу комплексними сполуками брому і простих ефірів. Домбровський А. В., Глебова З. К), Наук. зап. Чернівецьк. ун-ту, 1955, **11**, 52—58 (укр.; рез. русс.)

Исследование бромирующего действия комплексных соединений Br с простыми эфирами на этилен (**I**) и стирол (**II**) показало, что кроме р-ции присоединения брома по двойной связи происходит замещение винильного водорода. Бромирование **I** и **II** проводили бромом и диоксандибромидом (**III**) в различных р-рителях. Процент брома, пошедшего на замещение, определялся по кол-ву выделившегося HBr. Получены следующие результаты для **I** (даны бромирующий агент, р-ритель, % Br, пошедшего на р-цию замещения): Br, $CHCl_3$, 1,00; Br, $(C_2H_5)_2O$, 6,00; **III**, диоксан, 8,60; **III**, $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$, 8,20; **III**, $(C_2H_5)_2O$, 9,40; для **II**: Br, $CHCl_3$, 0,80; бром, $(C_2H_5)_2O$, 2,14; **III**, диоксан или C_6H_6, 10,00; **III**, $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$, 9,90; **III**, $(C_2H_5)_2O$, 9.40. Сравнение кол-ва выделившегося HBr показывает, что комплексообразующее действие диоксана больше, чем у эфира. Л. К.

19151. Пиролиз сложных эфиров. III. Синтез 2-винилбутадиена. Бейли, Экономи (Pyrolysis of esters. III. Synthesis of 1-vinylbutadiene. Bailey William J., Economy James), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1133—1136 (англ.)

2-винилбутадиен-1,3 (**I**) синтезирован из триэтилового эфира аконитовой к-ты (**II**) в три стадии с общим выходом 40%. Структура **I** доказана анализом, УФ- и ИК-спектрами и синтезом производных. **II**, т. кип. 124—126°/0,7 *мм*, n_D^{20} 1,4558, приготовлен из аконитовой к-ты и спирта азеотропным методом с применением C_6H_6 с выходом 96%. 2,75 моля **II** гидрировали (50°, 200 *ат*, 70 *г* скелетного Ni) в триэтиловый эфир трикарбаллиловой к-ты (**III**), выход 99%, т. кип. 115°/1,0 *мм*, n_D^{25} 1,4329. К р-ру 3,5 моля $LiAlH_4$ (**IV**) в 5 *л* эфира прибавляли р-р 1,60 моля **III** в 1 *л* эфира, смесь перемешивали и нагревали до кипения в течение недели, добавляли 4 *л* $(C_4H_9)_2O$, отгоняли эфир и

нагревали смесь до 120°. Избыток IV разлагали 300 *мл* CH_3COOH (V), затем смесь нагревали до кипения, добавляли 4 *л* $(CH_3CO)_2O$ (VI) и нагревали 11 дней. После фильтрования и отгонки в вакууме $(C_4H_9)_2O$, V и VI остаток нагревали с 1,5 *л* VI (72 часа), снова отгоняли V и VI, а остаток растворяли в эфире, получен 1,5-диацетокси-3-ацетоксиметилпентан (VII), выход 94%, т. кип. 120°/0,5 *мм*, n_D^{25} 1,4410. К р-ру 3,8 моля IV в 5 *л* эфира прибавляли р-р 1,745 моля II в 1 *л* эфира, нагревали 9 дней, избыток IV разлагали 350 *мл* V, прибавляли 3 *л* $(C_4H_9)_2O$, отгоняли эфир и поднимали т-ру до 120°, прибавляли 4 *л* VI и нагревали 11 дней, получали 1,5-диацетокси-3-ацетоксиметилпентен-2 (VIII), выход 40%, т. кип. 120—130°/0,3 *мм*. 0,403 моля VIII гидрировали (80°, 153 *ат*, 10 *г* скелетного Ni) в VII, выход 61%. 0,39 моля VII прибавляли по каплям со скоростью 1,5 *г/мин* в трубку, наполненную стеклянными спиралями и нагретую до 540° в струе N_2; пиролизат промывался 25 *мл* воды 4 раза, экстрагировался насыщ. р-ром Na_2CO_3, р-ром NaCl и сушился K_2CO_3, выход I 43%, т. кип. 32°/200 *мм*, n_D^{20} 1,4559, $\lambda_{макс}$ 231 *мμ* (ε 205000); ИК-спектр 11,23; 10,02; 10,16 $см^{-1}$ (с.) и 13,25; 9,58; 9,39; 8,17; 7,60; 5,45; 3,80 $см^{-1}$ (ср.). Перегонкой остатка получен циклич. димер I, выход 49%, т. кип. 40—60°/0,3 *мм*, n_D^{25} 1,5090. Р-р 0,40 *г* I в 5,75 *мл* толуола, прибавляли к р-ру 1 *г* малеинового ангидрида в 4 *мл* толуола и нагревали 30 мин. при 100°; при охлаждении получен ангидрид $\Delta^{1(9)}$-окталин 3,4,6,7-тетракарбоновой к-ты (IX), выход 99%, т. пл. 248—250° (из смеси толуол-диоксан). IX при нагревании (3 часа, 270°) с 0,1 *г* 5%-ного Pd/C и 0,1 *г* хромита меди превращен в нафталин, выход 26%. Р-р 0,30 *г* I в 6 *мл* толуола прибавляли к р-ру 0,91 *г* хинона в 6 *мл* толуола, оставляли на 24 часа при ~20° и затем нагревали при 100° (24 часа), получен $\Delta^{2,6(6a),9(10)}$-додекагидробензантрацентетраон-1,4,8,11, выход 72%, т. пл. 204—206° (из толуола). Аналогично из I и 1,4-нафтохинона синтезирован 5,5а, 6,8,8а, 9,14,14а,15,15а,15в,16-додекагидрогексафентетраон-5,9, 14,16, выход 72%, т. пл. 249—252° (из метилэтилкетона), а из I и $\Delta^{2,8a(10a)}$-декагидроантрацендиола-1,4 — $\Delta^{4a(20a),8(8a),11a(15)}$-октакозагидрооктафентетраон-6, 10, 17, 19, выход 25%, т. пл. 291—293° (из толуола). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 15961. К. Г.

19152. Исследование в области каталитического превращения спиртов в углеводороды ряда дивинила. XIX. Гексадиен-1,3 в продуктах превращения смесей этилового и бутилового спиртов. Горин Ю. А., Беленькая Н. Г., Иванов В. С., Кавуненко А. П., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 8, 1500—1504

Установлено, что среди продуктов превращения смеси этилового и бутилового спиртов на катализаторе Лебедева при 380° наряду с гексадиеном-2,4 (I) получается гексадиен-1,3 (II) в отношении 3 : 1. Авторы полагают, что при дегидратации промежуточно образующегося гексен-2-ола-1 вначале получается II, который затем в условиях р-ции изомеризуется в I. Порции по 100 *мл* смеси этилового и бутилового спиртов (1 : 2 в молях) пропускали со скоростью 1 *мл/мин* через кварцевую трубку при 380° в присутствии 150 *мл* катализатора Лебедева (Ж. общ. химии, 1933, 3, 698). После каждого пропускания катализатор регенерировали. Из 1632,5 *г* смеси получено 419,5 *г* углеводородов; из фракции C_6 (т. кип. 60—90°, 75,5 *г*) разгонкой на колонке выделено 4,08 *г* II, т. кип. 72—73°, и 11,8 *г* I, т. кип. 79—80,5°. Строение I доказано бромированием в 2,3,4,5-тетрабромгексан, т. пл. 179,5°, и конденсацией с α-нафтохиноном с последующим превращением продукта р-ции в антрахинондикарбоновую к-ту, т. пл. 287°. II в аналогичных превращениях дал 1,2,3,4-тетрабромгексан, т. пл. 91,5—92°, и антрахинонмонокарбоновую к-ту, т. пл. 280°. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1955, 34371. Г. В.

19153. Синтез додекадиен-1,11-тетраина-3,5,7,9. Джонс, Томпсон, Уайтинг (Synthesis of dodeca-1 : 11-diene-3 : 5 : 7 : 9-tetrayne. Jones E. R. H., Thompson J. M., Whiting M. C.), Acta chem. scand., 1954, 8, № 10, 1944 (англ.)

С целью определения строения углеводородов, входящих в состав растения *Coreopsis* (*Crp.*) получен додекадиен-1,11-тетраин-3,5,7,9 (I) окислительной димеризацией гексен-1-диина-3,5. I не идентичен с в-вом, выделенным из *Crp.* Авторы указали, что углеводород *Crp.* имеет строение тридекадиен-1,11-тетраина-3,5,7,9 (см. РЖХим, 1956, 6964). Р-р гексен-1-диина-3,5 в жидком NH_3 был получен из 5,85 *г* 1,6-дихлоргексен-4-ина-2, экстрагирован изобутаном, который вытеснен ацетоном (10 *мл*), прибавлены 10 *г* Cu_2Cl_2 и 16 *г* NH_4Cl в 50 *мл* воды, затем 15 *мл* 30%-ной H_2O_2 (20 мин., 10°), после этого при слабом искусств. освещении 50 *мл* HCl (к-ты) (1 : 3). Смесь экстрагировали эфиром, выпаривали, остаток растворяли в 30 *мл* гексана, хроматографировали на 20 *г* Al_2O_3, вытесняя гексаном; получены светложелтые иглы I, выход 0,3 *г*, т. пл. 38—40° (из гексана), $\lambda_{макс}$(в гексане) 3880, 3600, 3350, 3140, 2850, 2690, 2560, 2440—2460 А (ε 8600, 14 000, 12000, 7350, 115 000, 160 000, 99 000, 85 500). При гидрогенизации I дает *н*-додекан. М. К.

19154. Каталитическое превращение *н*-пропилового и *н*-бутилового спиртов. Болотов Б. А., Адров П. М., Прохорова Л. К., Ж. прикл. химии., 1955, 28, № 5, 516—522

Продолжено исследование превращений первичных спиртов на осажденном из нитрата Cu-катализаторе (К) с добавками (см. РЖХим, 1955, 45777) в присутствии H_2. Состав конденсата определяли разгонкой на колонке. При объемной скорости (ОС) 150 из *н*-пропилового спирта (I) над К, активированным ThO_2, получены в качестве главных продуктов пропилпропионат и диэтилкетон с выходами при 250° 40,0 и 8,0 и при 325° 1,4 и 41,0 вес.% на исходный I соответственно. При 250° на 100 *г* I выделилось 35,1 *л* газа с содержанием 96,0% H_2; при 325°— 66 *л* газа состава (в %): H_2 90,0; CO_2 5,4; CO 3,6; C_3H_6 1,2. Дальнейшее повышение т-ры вело к образованию высококипящих в-в, состоящих преимущественно из кетонов. С *н*-бутиловым спиртом (II) на том же К при 250 и 325° получены бутилбутират (III), выход 46,8 и 5,9%, дипропилкетон (IV), выход 6,0 и 45,5% и масляный альдегид (V), выход 5,0 и 5,1% (на исходный II). Газа при 250° выделялось 22,8 *л* на 100 *г* II (содержание H_2 95,0%), при 325° 49,0 *л*; состав (в %) CO_2 4,0; C_nH_{2n} 3,5, CO 9,3 и H_2 83,5. При 325° и ОС 400 выходы были III 27,8, IV 11,3, V 21,8%; газа получено 30,0 *л* с содержанием H_2 94%. Над К 16 CuO: 4 MnO: 1 Al_2O_3 при ОС 155—170 и 275 и 425° в опытах с II получены выходы: III 24,0 и 1,4, VI 17,0 и 35,6, V 18,8 и 3,6%; при этом выделилось газа соответственно 34,0 и 56,0 *л* на 100 *г* II; состав газа (в %): CO_2 2,4 и 7,0; C_nH_{2n} 0,0 и 2,0; CO 6,6 и 2,4 и H_2 84,0 и 86,6. На К, активированном ThO_2, со смесью этилового спирта и II в мол. отношении 2 : 1 при 275 и 325° получены выходы: ацетона 8,5 и 8,0, метилпропилкетона 15,0 и 22,0, III 5,0 и 2,3, IV 3,0 и 12,0 и V 10,0 и 3,7% на исходную смесь; выход газа на 100 *г* смеси 55 и 79 *л* с содержанием CO_2 10,6 и 13,4; C_nH_{2n} 0,2 и 1,4; CO 0,0 и 3,0; H_2 89,0 и 82,2%. Оптимальные т-ры для получения из I и II с выходом до 45% сложных эфиров—250° и симметричных кетонов—325°. И. Б.

XUM

19155. **Исследование в области производных третичных непредельных спиртов. Сообщение IV. Электролитическое гидрирование метилизобутилацетиленилкарбинола.** Шихиев И. А., Докл. АН АзССР, 1955, 11, № 7, 459—464 (резюме азерб.)

Изучено электролитич. гидрирование метилизобутилацетиленилкарбинола (I) на Cu- и посеребренном Cu-катодах. На посеребренном катоде I быстрее присоединяет молекулу H_2 и с бо́льшим выходом образует метилизобутилвинилкарбинол (II). I был получен по методике Назарова и др. (см. РЖХим, 1955, 28826). Гидрирование проводилось в цилиндре без разделения анодного и катодного пространства. Катодом служила листовая Cu, для анода была взята Ni-проволока, намотанная на цилиндр меньшего диаметра; сила тока 1,6—2,4 *а*. Пространство между анодом и катодом наполнялось р-ром 20 *г* I и 4 *г* NaOH в 170 *мл* 80%-ного спирта, гидрирование продолжалось до отрицательной р-ции на тройную связь. Выход II 46% (на Cu-катоде 37,5%), т. кип. 146—147°; n_D^{20} 1,4342, d_4^{20} 0,8382; фенилуретан, т. пл. 221—222°. 10 *г* винилбутилового эфира, 12,8 *г* II и 0,02 *мл* 30%-ной HCl нагревают 5 мин. при 90—95°, оставляют на 12 час. и перегоняют, получают смешанный ацеталь $CH_3CH(OC_4H_9)OC(CH_3)$(*изо*-C_4H_9)$CH{=}CH_2$, выход 61,4%, т. кип. 64—65°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4330; d_4^{20} 0,8506. Гидрирование II над Pt-чернью дает метилэтилизобутилкарбинол. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 16259. И. М.

19156. **Разделение 3-метилпентин-1-ола-3.** Хикман, Кеньон (The resolution of 3-methylpent-1-yn-3-ol. Hickman J. R., Kenyon J.), J. Chem. Soc., 1955, June, 2051—2052 (англ.)

Получение оптически активного (+)-3-метилпентин-1-ола-3 (I) проведено следующим путем: (±)-I переведен в кислый фталат (II), из которого получена бруциновая соль, разделенная перекристаллизацией из ацетона на фракции, соответствующие (+)- и (—)-II. (+)-II выделен из соли действием. разб. HCl и омылен в (+)-I. (±)-I (из метилэтилкетона и CH≡CMgX), т. кип. 121—122°/760 *мм*, т. пл. 30—31°, n_D^{20} 1,4318, d_{20}^{20} 0,8721; *n*-нитробензоат, т. пл. 68—69°. 41 *г* (±)-I, 65 *г* фталевого ангидрида и 65 *г* C_5H_5N нагревают 2 часа при 90°, получают 45,5% (±)-II, т. пл. 97—98°. 47 *г* (±)-II и 77 *г* безводн. бруцина растворяют в кипящем ацетоне и охлаждают. После шести перекристаллизаций получают чистую соль, т. пл. 148—149°, разложение которой приводит к (+)-II, т. пл. 112—113°, $[\alpha]_{5893}^{18}$ —22,8° (*c* 5; в бзл.); из более растворимых фракций бруциновой соли выделяют (—)-II, т. пл. 112—113° (из петр. эф.), $[\alpha]_{5893}^{18}$ —22,3° (*c* 6,16; в бзл.). 18 *г* (+)-II и избыток 10 н. KOH перегоняют с паром, из дистиллята извлекают эфиром 5 *г* (+)-I, т. кип. 120—121°/760 *мм*, n_D^{19} 1,4317; *n*-нитробензоат, т. пл. 75—76°, $[\alpha]_{5893}^{20}$ +12,8° (*l* 0,5; *c* 1,72; в. сп.). 3,0 *г* (—)-I гидрируют в эфирном р-ре над Pd/C до 3-метилпентанола-3, выход 2,2 *г*, т. кип. 122—123°, n_D^{20} 1,4183, d_4^{20} 0,8235. Л. К.

19157. **Новый синтез глицерина.** Лангенбек, Боллов (Eine neue Glycerinsynthese. Langenbeck W., Bollow M.), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 13, 389—390 (нем.)

Конденсацией CH_2O с нитрометаном в CH_3OH в присутствии NaOH получен с почти колич. выходом 2-нитропропандиол-1,3 (I). Гидрированием смешанным муравьинокислым Ni-Mg-катализатором в спирт. среде выделен 2-аминопропандиол-1,3 (II). Обработкой хлоргидрата II $(CH_3CO)_2O$ или восстановлением диацетата I получен диацетат II, хлоргидрат которого с $NaNO_2$ дает с 40%-ным выходом диацетилглицерин. А. Д.

19158. **О диенах, получающихся при дегидратации 3,4-диметилгександиола-3,4 (пинакона метилэтилкетона).** Гостунская И. В., Краснянская Э. А., Казанский Б. А., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 8, 1448—1453

Показано, что дегидратация 3,4-диметилгександиола-3,4 (I) идет по трем возможным направлениям с образованием трех диенов: 3,4-диметилгексадиена-2,4 (II), 2,3-диэтилбутадиена-1,3 (III) и 3-метил-2-этилпентадиена-1,3 (IV), хотя ранее (Maccalum A. D., Whitby G. S., Trans Roy. Soc. Canad., 1928, 22, 39) было описано, что при дегидратации I образуется только II. Строение II—IV доказано получением их аддуктов с малеиновым ангидридом (V) и превращением аддуктов в гомологи C_6H_6. I перегоняли с несколькими каплями 20%-ной H_2SO_4 (при 180°) или со смесью $(CH_3CO)_2O — H_3PO_4$ (1 : 4) при 160—170°. Смесь углеводородов (выход 86%) перегонялась на колонке 70 теор. тарелок. II, т. кип. 114,4—114,8°/760 *мм*, n_D^{20} 1,4410, d_4^{20} 0,7540. Аддукт II с V (нагревание в C_6H_6, в ампуле при 115—120°, 9 час.), выход 70%, т. кип. 148—150°/5 *мм*, т. пл. 46—47°. Сухая перегонка этого аддукта с P_2O_5 дала 1,2,3,4-тетраметилбензол. III, т. кип. 126,3°/760 *мм*, n_D^{20} 1,4610, d_4^{20} 0,7760. Аддукт III с V, выход 90%, т. пл. 59°. При перегонке его с P_2O_5 получен 1,2-диэтилбензол. В присутствии Pd-черни III поглощает при атмосферном давлении при 21° 2 моля водорода. IV, т. кип. 136,3°/760 *мм*, n_D^{20} 1,4760, d_4^{20} 0,7918. Аддукт IV с V, выход 80%, т. пл. 104°; при перегонке с P_2O_5 дает 1,2-диметил-3-этилбензол. При гидрировании IV над Pd-чернью получены 3-метил-2-этилпентен-1, 3,4-диметилгексен-2 и 3,4-диметилгексен-3. Г. Н.

19159. **Исследование реакций этинилирования. I. Непрерывный процесс синтеза бутиндиола.** Судзуки (Studies on ethinylation reactions. I. Synthesis of butynediol in a continuous process. Suzuki Keizo), Rev. Phys. Chem. Japan, 1953, 23, № 2, 57—65 (англ.)

Р-ция C_2H_2 и CH_2O с образованием бутиндиола (I) и (частично) пропаргилового спирта (II) была исследована в противоточной установке непрерывного действия с погруженным в жидкость катализатором. Применяли цилиндрич. реактор 150 *см* высоты, с внутренним диам. 5 *см* и высотой слоя катализатора 115 *см*. Катализатор Cu—Bi/SiO_2 (8% Cu, 2% Bi, кажущийся уд. вес 0,82, диам. зерна 0,36 *см*) предварительно активируют (50 час.) в водн. р-ре CH_2O при pH 4—5, постепенно повышая т-ру (от 70 до 100°), давление C_2H_2 (от 5 до 20 *ат*) и конц-ию CH_2O (от 5 до 30%). Лучшие результаты получены при 120°, 10 *ат*, pH 5, начальной конц-ии CH_2O 32%, CH_3OH 18% и объемной скорости 0,6 *л/л час*; в этих условиях производительность по I равна 130 *л/л час*, степень превращения CH_2O 52%, выход I 85% (на израсходованный CH_2O). Конц-ии I и II в продукте р-ции равны соответственно 20,2 и 2,5%. При работе (200 час.) признаков утомляемости катализатора не наблюдается. Для установившегося процесса кинетика исчезновения CH_2O соответствует первому порядку, а в первые 60—80 мин.— нулевому. При 10 *ат* и 120° энергия активации р-ции равна 4,8—5,1 *кал*. С повышением конц-ии образовавшегося I общая скорость процесса определяется скоростью диффузии CH_2O к поверхности катализатора (см. Kiyama и др., Rev. Phys. Chem. Japan, 1952, 22, 22, 59). Б. М.

ХИМ

19160. Исследование реакций этинилирования. II. Синтез пропаргилового спирта. Судзуки (Studies on ethinylation reactions. II. Synthesis of propargyl alcohol. Suzuki Keizo), Rev. Phys. Chem. Japan, 1953, **23**, № 2, 66—72 (англ.)

Динамическим и статич. методами изучено получение пропаргилового спирта (I) из CH_2O (II) и C_2H_2 (методику работы см. в сообщении I, реф. 19159). Катализатором служил ацетилид Cu, проработавший до этого 200 час. В проточной системе процесс проводили при 110 и 120°, давл. 15 и 20 *ат* и объемных скоростях жидкости 0,7—1,5 и газа 1,3—2,0 *л/лчас*. Жидкость состояла из смеси 40%-ного водн. р-ра II, приготовленного из параформальдегида кипячением с водой в присутствии небольшого кол-ва NaOH, и 1-, 2- и 3-кратного объема тетрагидрофурана (III). Конц-ия II в смеси была 9,8—16,0 *г* в 100 *мл*, а pH 3,1 и 4,7. Процесс вели до падения конц-ии II в смеси до 0,3 *г* в 100 *мл*. Необходимое для этого время обозначено временем контакта T_k (величина, обратная объемной скорости жидкости). По конц-ии C_I образовавшегося I вычисляли выраженное в % отношение П/Ф-числа молей образующегося I к числу молей прореагировавшего II и объемно-временной выход I (ОВВ). В проточной системе значения величин колебались в следующих пределах: T_k 1,86—7,0 час.; C_I— 4,6—5,9 *г* в 100 *мл*; П/Ф 20,1—28,7% и ОВВ от 8,4 (при 110°, 15 *ат* и pH 3,1) до 30,7*г* (при 120°, 20 *ат*, pH 4,7) на 1 *л* в час. В статич. условиях опыты вели при т-ре 105°, давл. 30 *ат* и скорости газа 1,0—1,3 *л/л час*; применяли 11%-ный водн. р-р II в смесях с р-рителями в отношении 1 : 2. При pH 3,1 и T_k 4 часа получены П/Ф с III 47,7, с ацетоном 49,1 и с CH_3OH 54,2%; с III при pH 2,1—55,6%. Показано, что скорость р-ции II подчиняется ур-нию 1-го порядка. Для получения I в качестве главного продукта в непрерывном процессе рекомендовано применять двойной объем III, т-ру ниже 100°, низкую величину pH, при которой не разрушается катализатор, и, возможно большее давление C_2H_2. И. Б.

19161. О хлорэфирах гептилового ряда и некоторых их производных. Дюпон, Дюлу, Пижроль (Sur les éthers chlorés de la série heptylique et quelques-uns de leurs dérivés. Dupont Georges, Dulou Raymond, Pigerol Charles), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 5, 638—642 (франц.)

Действием CH_3OH (I) и HCl (газ) на энантол (II) приготовлен 1-хлор-1-метоксигептан (III). Конденсацией CH_2O в присутствии HCl (газ) с гептанолом-1 (IV) и 2-амилнонанолом (V) получены соответственно хлорметиловый эфир гептанола-1 (VI) и хлорметиловый эфир 2-амилнонанола-1 (VII). III нестоек и весьма реакционноспособен, при действии CH_3MgBr (VIII) дает 1-метил-1-метоксигептан (IX); при действии I в присутствии поташа образует 1,1-диметоксигептан (X), побочно—энантилиденэнантол (XI); однако при действии KCN III превращается в 2-метоксикаприлонитрил (XII) с плохим выходом. VI значительно устойчивее III и более реакционноспособен; реагирует с AgCN, образуя с хорошим выходом гептилоксиацетонитрил (XIII), который при гидролизе превращается в гептилоксиуксусную к-ту (XIV), а при действии VIII дает гептилоксиацетон (XV); при р-ции XIII с I в присутствии HCl (газ) образуется метиловый эфир гептилоксиуксусной к-ты (XVI); при восстановлении над скелетным Ni—гептилоксиэтиламин (XVII), а с $SiAlH_4$—гептилоксиэтанол (XVIII). При взаимодействии II с анизолом (XIX) в присутствии HCl (газ) и H_3PO_4 образуется *n*-(α-хлоргептил)анизол (XX), который легко отщепляет HCl и дает *n*-(гептенил-1) анизол (XXI), наряду с XXI получаются побочно значительные кол-ва XI. Строение XXI подтверждено гидрированием до гептиланизола (XXII); УФ-спектром $\lambda_{макс}$ 260 *мμ* (ε 11 930), характерным для сопряжения ароматич. кольца с α-двойной связью; окислением посредством $KMnO_4$ в ацетоне на холоду с образованием анисовой и гексановой к-т. Через смесь 0,25 моля II и 0,25 моля I при 10—15° пропускают 5 час. ток HCl, разгонкой органич. слоя выделяют III, выход 72%, т. кип. 78—80°/20 *мм*. К VIII прибавляют по каплям $^1/_8$ моля III в абс. эфире, обычным путем выделяют IX, выход 75%, т. кип. 68—69°/20 *мм*, n_D^{20} 1,411, d_4^{20} 0,790. К 150 *мл* абс. I и 10 *г* Na_2CO_3 прибавляют по каплям 0,2 моля III, на другой день перемешивают 3 часа, разгонкой выделяют X, выход 60%, т. кип. 81—82°/20 *мм*, n_D^{20} 1,410, d_4^{20} 0,845, и 3,3 *г* XI, т. кип. 150°/20 *мм*. $^1/_8$ моля III кипятят с 15 *г* KCN в 50 *мл* безводн. ацетона 16 час., добавляют в фильтрат эфир, промывают водой, разгонкой выделяют 5,5 *г* фракции, т. кип. ~130—150°/18 *мм*, содержащей XII (6%); гидролиз XII (баритовая вода, нагревание на водяной бане 30 час.) дает 2-метоксиоктановую к-ту; амид, т. пл. 94°. Аналогично III из 116 *г* IV и 40 *г* триоксиметилена (охлаждение льдом, HCl (газ)) получают VI, выход 82%, т. кип. 108°/15 *мм*. 0,25 моля VI кипятят с избытком сухого AgCN 5 час., разгонкой выделяют XIII, выход 56%, т. кип. 130—131°/15 *мм*, n_D^{20} 1,425. 0,14 моля XIII кипятят со 100 *мл* конц. HCl 1 час, декантируют, водн. слой извлекают эфиром, затем эфирный слой извлекают содой и выделяют XIV подкислением избытком H_2SO_4; извлекают эфиром, выделяют разгонкой XIV, выход 59%, т. кип. 122°/3 *мм*, n_D^{20} 1,435; d_4^{20} 0,962; амид, т. пл. 82°. 13 *г* VI кипятят 3 часа в абс. эфире с 0,15 моля VIII, выделяют XV, выход 40—45% (с учетом регенерированного VI), т. кип. 127°/15 *мм*, n_D^{20} 1,423, d_4^{20} 0,878; семикарбазон, т. пл. 71°. 0,2 моля XIII кипятят со 100 *мл* I, насыщ. HCl, отгоняют I, извлекают эфиром, разгонкой выделяют XVI, выход 74%, т. кип. 127°/15 *мм*, n_D^{20} 1,431; d_4^{20} 0,916. Гидрирование XIII в спирте +0,9 н. спирт. KOH в присутствии скелетного Ni дало XVII, выход 66%, т. кип. 112°/20 *мм*, n_D^{20} 1,434; d_4^{20} 0,840; пикрат, т. пл. 45°. К 2,5 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира добавляют по каплям 0,01 моля XIII, на следующий день разлагают 140 *мл* 6 н. H_2SO_4 + 60 *мл* воды и выделяют XVIII, выход 90%, т. кип. 129—131°/15 *мм*, n_D^{20} 1,431, d_4^{20} 0,889. Из V аналогично VI получен VII (0°, ток HCl, 6,5 часа), выход 80%, т. кип. 167°/8 *мм*. Действием C_2H_5MgBr на VII получают 1-пропокси-2-амилнонан, выход 78%, т. кип. 159°/15 *мм*, n_D^{20} 1,435; d_4^{20} 0,803. 0,5 моля XIX, 0,5 моля II, 37,5 *г* конц. HCl, 12,5 *г* 55%-ной H_3PO_4 насыщают при 0° HCl (газ), обрабатывают льдом, извлекают петр. эфиром; к полученному р-ру XX добавляют 50 *г* пиридина, отгоняют петр. эфир и нагревают остаток при 115° 6 час., подкисляют HCl, извлекают эфиром, разгонкой выделяют фракцию, т. кип. 50—65°/20 *мм* (содержит ~20% II), и смесь (т. кип. 145—150°/20 *мм*) XXI с XI (30%), выход XXI ~20%; XXI очищают хроматографией на Al_2O_3 (р-ритель петр. эф.) и гидрируют в спирте над скелетным Ni, получают XXII, т. пл. 5—6°, n_D^{20} 1,523, d_4^{20} 0,873. Л. Я.

19162. Конденсация α-этиленовых карбонильных соединений в гетерогенной среде: окись мезитила, кротоновый альдегид. Виман, Мартино, Тике (Condensation de dérivés carbonylés α-éthy-

léniques en milieu hétérogène: oxyde de mésityle, aldéhyde crotonique. Wiemann Joseph, Martineau Louis, Tiquet Jacques), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 13, 807—808 (франц.)

При конденсации α-этиленовых карбонильных соединений в гетерог. фазе образуются продукты взаимодействия двух молекул исходного альдегида или кетона. Окись мезитила при проведении над $Ba(OH)_2$ при 150° дает 10% изофорона, 30% ксилитона (I) (т. кип. 124—126°/14 *мм*, n_D^{22} 1,510; семикарбазон, т. пл. 149—150°) и высоко кипящие продукты. **I** при действии J_2 и щелочи дает на холоду иодоформ и, возможно, имеет строение $CH_2C(CH_3) = CHC(CH_3) = C(COCH_3)C(CH_3)_2$. Кротоновый альдегид над $Ba(OH)_2$ или $Ca(OH)_2$ в аналогичных условиях дает *о*-толуиловый альдегид (40% при 300°), т. кип. 80—81°/12 *мм*, n_D^{20} 1,5475, d_4^{20} 1,0342; семикарбазон, т. пл. 200—201°; оксим, т. пл. 48—48,5°, и немного *о*-дигидротолуилового альдегида. Л. К.

19163. Сульфирование ненасыщенных кетонов. Домбровский, Бумштейн (Сульфування ненасичених кетонів. Домбровський А. В., Бумштейн Р. Д.), Наук. зап. Чернівецьк. ун-ту, 1955, **11**, 47—51 (укр.; резюме русс.)

Проведено сульфирование диоксансульфотриоксидом (I) окиси мезитила (II), форона (III), бензальацетона (IV) и дибензальацетона (V). Выделены Ва-соли ненасыщ. сульфокислот; в случае **II** степень сульфирования зависела от т-ры: при 0° образовывалась моносульфокислота, при 55° — дисульфокислота. **III—V** сульфируются до ненасыщ. моносульфокислот. Соли моносульфокислот обесцвечивают бромную воду и р-р $KMnO_4$, К-соли хорошо растворяются в воде, растворимость Ва-солей зависит от характера органич. остатка: соли **II** и **III** растворимы на холоду, соли **IV** и **V** только в горячей воде. В свободном состоянии сульфокислоты получаются из Ва-солей действием разб. H_2SO_4, устойчивы в водн. и спирт. р-рах, но при упаривании или продолжительном нагревании с водой разлагаются с отщеплением сульфогруппы и образованием смолистых в-в. Строение моносульфокислот, полученных из **II** [$(CH_3)_2C{=}C(SO_3H)COCH_3$ (**VI**)] и **IV** [$C_6H_5CH{=}CHCOCH_2SO_3H$ (**VII**)] доказано окислением их щел. $KMnO_4$, при котором из **VI** получаются ацетон, CH_3COOH, K_2SO_4 и K_2CO_3, а из **VII**—C_6H_5COOH и сульфоуксусная к-та. 0,163 моля **II** в 60 *мл* $C_2H_4Cl_2$ обрабатывают 0,195 моля **I** и оставляют на 4 часа при 0°. После обработки водн. суспензией $BaCO_3$ выделяют 25,5 *г* сырой Ва-соли **VI**, которую очищают осаждением CH_3OH из водн. р-ра. К-соль **VI** получают обработкой 10%-ного р-ра Ва-соли рачитанным кол-вом K_2SO_4. Сульфирование 16 *г* **II** при 20—35° дало 33 *г* Ва-соли **VI** и 12 *г* - дисульфокислоты. Сульфирование 16 *г* **II** при 55° дало 45 *г* дисульфокислоты. 0,035 моля **IV** сульфировали 0,04 моля **I** при 50°, реакционную смесь оставили на 6 час. После обработки водн. $BaCO_3$ выделили 6,5 *г* Ва-соли **VII**. 0,016 моля **III** в 10 *мл* $C_2H_4Cl_2$ сульфировали 0,037 моля **I** в течение 2 час. при 50°. После обработки водн. $BaCO_3$ выделили 4,5 *г* сырой Ва-соли моносульфокислоты $C_9H_{13}O_4SH$. 0,026 моля **IV** в 25 *мл* $C_2H_4Cl_2$ и 0,05 моля **I** при 55° в течение 2 час. дали 5 *г* желтой кристаллич. Ва-соли моносульфокислоты $C_{10}H_9O_4SH$. Л. К.

19164. Производные ацетилена. 167. α-Кетоокиси и их превращения. IV. Окиси 2-метил-1,4-гексадиен-3-она, 5-метокси-2-метил-1-гексен-3-она и 1-метокси-2-метил-4-гексен-3-она. Назаров И. Н., Ахрем А. А., Тищенко И. Г., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 4, 708—725

Установлено, что при р-ции H_2O_2 (I) в щел. среде с 2 метилгексадиен-1,4-оном-3 (II), 5-метокси-2-метилгексен-1-оном-3 (III) и 1-метокси-2-метилгексен-4-оном-3 (IV) образуются соответствующие кетоокиси, которые при действии воды, аминов и меркаптанов превращаются в гетероциклич. кетоны. **III** и **IV** синтезированы присоединением CH_3OH к **II**. К охлажд. до —5° р-ру 230 *г* **II** в 1,5 *л* диоксана прибавляют (2 часа) 830 *мл* 18%-ного р-ра **I** в 85 *мл* 4 н. р-ра NaOH; после 1,5 часа стояния смеси и обработки (нейтр-ции, разложения **I**, экстракции, сушки) получают кетодиокись **II** (**V**), выход 64%, т. кип. 93°/5 *мм*, 79°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4510, d_4^{20} 1,1166; 2,4-динитрофенилгидразон (ДФГ), т. пл. 224—226°. При гидролизе 20 *г* **V** 180 *мл* воды (стояние 45 суток при 20°) получают 4,5 *г* 2,5-диметил-3,5-диокситетрагидропирона-4 (**VI** т. пл. 167° (из диоксана, в запаянном капилляре), т. возг. 212—215°/0,5 *мм*; семикарбазон, т. пл. 218—219° (из воды), и 9,5 *г* смеси **VI** и енольной формы **VI** (**VII**, т. кип. 117—119°/3) *мм*. Гидролиз **V** при нагревании приводит к большему выходу **VII**, который при стоянии превращается в **VI**, диацетат т. кип. 128—130°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4575, d_4^{20} 1,1760, получен и при ацетилировании **VII**. При р-ции 5,5 *г* **V** с 4 *г* метиланилина (стояние 1,5 суток, нагревание при 50—55° 6 час.) получают 2,3 *г* 2,5-диметил-2-метилфениламинометил-4-окситетрагидрофуранона-3, т. кип. 153—156°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5378, d_4^{20} 1,1249. 7,1 *г* **V** и 6,2 *г* бензилмеркаптана (нагревание при 125—130° 6 час.) дают 7,6 *г* 2,5-диметил-2-бензилмеркаптометил - 4 - окситетрагидрофуранона - 3, т. кип. 144—146°/2 *мм*. При р-ции 144 *г* **III** в 1 *л* CH_3OH с 215 *мл* 18%-ного р-ра **I** в 45 *мл* 4 н. NaOH получают кетоокись **III** (**VIII**), выход 67%, т. кип. 57—57,5°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4368, d_4^{20} 0,9986; ДФГ, т. пл. 146—148° (из сп.). При гидролизе 34 *г* **VIII** водой (нагревание 4 часа при 70—75° и 12 час. на кипящей водяной бане) получают 19,5 *г* кетогликоля $C_8H_{16}O_4$, т. кип. 100—101°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4608, d_4^{20} 1,1008; диацетат, т. кип. 116°/2,5 *мм*, n_D^{20} 1,4512, d_4^{20} 1,066. Из 12 *г* **VIII** и 7 *г* анилина (75—80°, 12 час.) синтезируют 7,8 *г* фуранона $OCH(CH_3)CH_2COC(CH_3)R$ (**IX**, $R = CH_2NHC_6H_5$), т. кип. 152—153°/3 *мм*, 144,5—146°/2 *мм*, 138—140°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5575, d_4^{20} 1,12605; семикарбазон, т. пл. 203—205° (из водн. сп.), **IX** ($R = CH_2NHC_6H_5$) при ацетилировании дает амид, т. кип. 158—160°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5420, d_4^{20} 1,1254, а с азотистой к-той — нитрозамин, т. пл. 120°. Из 16 *г* **VIII** и 4,5 *г* этиламина (нагревание в присутствии следов воды в запаянной ампуле 2 часа при 55—60° и 4 часа при 75—80°) получают 11,5 *г* фуранона (**IX**, $R{=}CH_2NHC_2H_5$), т. кип. 85—86°/5 *мм*, 78—79°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4645, d_4^{20} 1,0043; пикрат, т. пл. 207° (разл.); амид, т. кип. 137—139°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4735, d_4^{20} 1,0402. При р-ции 16 *г* **VIII** с 90 *мл* 16,5%-ного р-ра CH_3NH_2 в CH_3OH (стояние 2 дня, нагревание при 70—75° 4,5 часа) получают 5,4 *г* фуранона (**IX**, $R = CH_2NHCH_3$), т. кип. 83—85°/6 *мм*, n_D^{20} 1,4773, d_4^{20} 1,0108. Аналогично из **VIII** и диэтиламина синтезирован фуранон (**IX**, $R = CH_2N(C_2H_5)_2$, т. кип. 88—90°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4533, d_4^{20} 0,9586. При р-ции 5 *г* **VIII** с метиланилином (75—80°, 14 час.) образуется 5 *г* фуранона (**IX**, $R{=}CH_2N(CH_3)C_6H_5$), т. кип. 148—150°/2,5 *мм*, n_D^{20} 1,5485, d_4^{20} 1,0752. Из 10 *г* **VIII** и 8 *г* бензилмеркаптана (140—145°, 15 час.) образуется 8 *г* сульфида (**IX**, $R = CH_2SCH_2C_6H_5$), т. кип. 157—158°/2 *мм*, т. пл. 73°. К спирт. р-ру C_2H_5ONa (1,3 *г* Na, 20 *мл*

безводн. сп.) добавляют 7,5 *г* малонового эфира и 7 *г* **VIII** и нагревают смесь 14 час., получают 0,7 *г* лактона $CH_2CHRCOOC(CH_3)COCH_2CH(CH_3)OCH_3$ (**X**, R = $= C_2H_5COO$), т. кип. 160—163°/3 *мм*. Аналогично с ацетоуксусным эфиром **VIII** образует лактон (**X**, R = $= CH_3CO$), т. кип. 153—157°/3 *мм*. При стоянии **VIII** дает полимер, т. пл. 111—116°. Из 60 *г* **IV** в 400 *мл* CH_3OH, 88 *мл* 18%-ного **I** и 17 *мл* 4 н. р-ра NaOH (0°, 1,5 час., затем нагревание 45—50 мин. при 20—25°) получают 50,5 *г* кетоокиси **IV** (**XI**), т. кип. 75°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4378, d_4^{20} 1,0110; ДФГ, т. пл. 120—122°, и 2,8 *г* $CH_3OCH_2CH(CH_3)COCOC_2H_5$, т. кип. 87—89°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4438, d_4^{20} 1,0505; *бис*-ДФГ, т. пл. 219° (из сп. и этилацетата). При гидролизе **XI** (нагревание с водой, 20 час.) образуется кетогликоль, т. кип. 103°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4632, d_4^{20} 1,0937; диацетат, т. кип. 100—102°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4508, d_4^{20} 1,1058. При р-ции **XI** с этиламином, анилином, диэтиламином и бензилмеркаптаном получают фураноны $OCH_2CH(CH_3)COCHR$ [**XII**, R = $CH(CH_3)NHC_2H_5$], выход 46%, т. кип. 84—86°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4652, d_4^{20} 0,9955. **XII** [R=$CH(CH_3)NHC_6H_5$], выход 20%, т. кип. 142—144°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5620, d_4^{20} 1,1233; **XII** [R = $CH(CH_3)N(C_2H_5)_2$], т. кип. 92—95°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4515, d_4^{20} 0,9612; **XII** [R = $CH(CH_3)$-$SCH_2C_6H_5$)], т. кип. 136—138°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4540, d_4^{20} 1,1018, наряду с 2,5-диметил-3-бензилмеркаптотетрагидропироном-4, т. кип. 159—162°/3,5 *мм*, т. пл. 71—72°. Сообщение 166 см. РЖХим, 1955, 40037. Т. Н.

19165. Производные ацетилена. 168. α-Кетоокиси и их превращения. V. Окиси 1,4-гексадиен-3-она, 5-метил-2,5-гептадиен-4-она и 2-метокси-5-метил-5-гептен-4-она. Назаров И. Н., Ахрем А. А., Тищенко И. Г., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 4, 725—734

Синтезированы кетоокиси из гексадиен-1,4-она-3 (**I**), 5-метилгептадиен-2,5-она-4 (**II**) и 2-метокси-5-метилгептен-5-она-4 (**III**) действием H_2O_2 (**IV**) в щел. среде и изучены их превращения (см. сообщение 167, реф. 19164). К р-ру 46 *г* **I** (получен гидратацией дивинилацетилена в водн. CH_3OH в присутствии $HgSO_4$) в 400 *мл* диоксана прибавляют, за 1,5 часа, т-ра $<5°$, 195 *мл* 18%-ного р-ра **IV** в 12 *мл* 4 н. NaOH и получают кетодиокись **I** (**V**), выход 62%, т. кип. 74—76°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4545, d_4^{20} 1,1405; 2,4-динитрофенилгидразон (ДФГ), т. пл. 212—213°. При гидролизе 16 *г* **V** (150 *мл* воды, 85—90°, 30 час.) получено 0,65 *г* 2-метил-3,5-диокситетрагидропирона-4 (**VI**), т. пл. 158°, и 8 *г* смеси изомеров **VI**, т. кип. 103—105°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4903, d_4^{20} 1,2776; диацетат **VI**, т. кип. 118—120°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4660, d_4^{20} 1,1997. Аналогично из р-ра 42,5 *г* **II** (получен гидратацией $CH_3CH = C(CH_3)C \equiv CCH = CH_2$, т. кип. 67—71°/2 *мм*) в 260 *мл* диоксана и 150 *мл* 18%-ного р-ра **IV** в 17 *мл* 4 н. NaOH после многократной фракционировки получают с общим выходом 60% кетоокиси $CH_3CH = CCH_3COCHCH(CH_3)O$ (**VII**), т. кип. 54—54,5°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4762, d_4^{20} 0,9916; ДФГ, т. пл. 178—179° (из сп.) и $OCH(CH_3)CCH_3COCH = CHCH_3$, т. кип. 69—71°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4690, d_4^{20} 1,0091; кетодиокись $OCH(CH_3)CCH_3COCHCH(CH_3)O$ (**VIII**), т. кип. 83—84°/2 *мм*, n_D^{20} 1.4545, d_4^{20} 1,0768; ДФГ, т. пл. 257° (разл.). При гидролизе **VII**, которая преобладает (нагревание с водой в течение 25 час.), образуется кетогликоль $CH_3CH= =C(CH_3)COCH(OH)CH(OH)CH_3$, т. кип. 103°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4815, d_4^{20} 1,0494. Из 15,5 *г* **III** (получен гидратацией 5-метилгептадиен-1,5-ина-3) в 100 *мл* CH_3OH и 50 *мл* 18%-ного р-ра **IV** в 11 *мл* 4 н. NaOH получают 9,8 *г* кетоокиси **III** (**IX**), выход 60%, т. кип. 67—68°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4575, d_4^{20} 1,0156; ДФГ, т. пл. 169° (из сп.). При гидролизе 6 *г* **IX** (60 *мл* 20%-ной H_2SO_4, нагревание 20 час.) дали 3,6 *г* соответствующего кетогликоля, т. кип. 105—107°/2,5 *мм*, n_D^{19} 1,4600, d_4^{20} 1,0873. При р-ции 32 *г* пропенилизопропенилкетона (**X**) в 120 *мл* безводн. эфира и 52 *г* 90%-ного уксуснокислого р-ра гидроперекиси ацетила (смесь стоит 7 суток) получают моноокись $OCH_2C(CH_3)COCH = CHCH_3$ (**XI**), выход 20%, т. кип. 49°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4525, d_4^{20} 0,9929; при гидрировании двойной связи **XI** над скелетным Ni образуется предельная моноокись, т. кип. 57—58°/9 *мм*, n_D^{20} 1,4275, d_4^{20} 0,9556; ДФГ, т. пл. 203° (из сп.). Из 77 *г* **X** в 800 *мл* ацетона и 175 *мл* 15%-ного р-ра **IV** в 12 *мл* 4 н. NaOH (т-ра 2—3°) получают моноокиси $CH_2 = C(CH_3)COCHCH(CH_3)O$ (**XII**), выход 20%, т. кип. 43°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4482, d_4^{20} 0,9615, и 2 *г* **VIII**. При гидрировании двойной связи **XII** над скелетным Ni образуется насыщ. кетоокись, т. кип. 62°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4294, d_4^{20} 0,9494; ДФГ, т. пл. 129—130° (из сп.). Т. Н.

19166. Производные ацетилена. 169. Гидратация винилацетиловых углеводородов в растворах спиртов и фенолов. Назаров И. Н., Вартанян С. А., Мацоян С. Г., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 6, 1111—1117

При гидратации винилацетилена (**I**) в водн. р-рах фенолов (фенола (**II**) и *м*-крезола (**III**)) в присутствии $HgSO_4$ получаются метил-β-арилоксиэтилкетоны. При гидратации изопропенилацетилена (**IV**) в водн. спиртах образуются соответствующие метил-β-алкоксиизопропилкетоны (**V**). **V** при перегонке с *n*-толуолсульфокислотой (**VI**) легко отщепляют алкоксильную группу, а при взаимодействии с 2,4-динитрофенилгидразином (**VII**) количественно образуют 3,4-диметил-N-(2,4-динитрофенил-пиразолин (**VIII**). Гидратация 3-метилпентен-2-ина-4 (**IX**) в водн. спиртах приводит только к 3-метилпентен-2-ону-4 (**X**). В кипящую смесь 80 *г* **II**, 20 *г* 10%-ной H_2SO_4 и 5 *г* $HgSO_4$ пропускают за 6 час. 30 *г* **I**, добавляя постепенно 20 *г* воды и 5 *г* $HgSO_4$, перемешивают 2 часа, экстрагируют эфиром метил-β-феноксиэтилкетон, выход 47 *г*, т. кип. 150—155°/3 *мм*, т. пл. 80—81° (из бзн.-сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 144—145° (из сп.). Аналогично из 32 *г* **I** и 60 *г* **III** получен метил-β-(*м*-креаокси)этилкетон, выход 32,5 *г*, т. кип. 162—169°/2,5 *мм*, т. пл. 73—74,5° (из сп.-бзл.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 178—180° (из сп.). В кипящую смесь 110 *г* CH_3OH, 6 *мл* воды, 3 *г* $HgSO_4$, 2 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют за 5 час. р-р 37 *г* **IV** в 57 *г* CH_3OH, 14 *г* воды и 10 *г* $HgSO_4$; перемешивают 4 часа, CH_3OH отгоняют в вакууме; выход метил-β-метоксиизопропилкетона (**XI**) 50%, т. кип. 52—53°/22 *мм*, 140—141°/676 *мм*, n_D^{20} 1,4130, d_4^{20} 0,9070. Аналогично получены (перечисляются в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, n_D^{20}, d_4^{20}): метил-β-этоксиизопропилкетон, 41, 70—71/33, 152—153/680, 1,4140, 0,8911; метил-β-изопропоксиизопропилкетон, 18,5 168—170/678, 1,4205, 0,8925; метил-β-пропоксиизопропилкетон, 34, 67—68/14, 172—173/680, 1,4200, 0,8888; метил-

β-изобутоксиизопропилкетон, 30,5, 67—68/10; 183—184/677, 1,4190, 0,8723; метил-β-бутоксиизопропилкетон, 32, 74—75/10, 191—193/678, 1,4215, 0,8775; метил-β-изоамилоксиизопропилкетон, 26,5, 202—204/677, 64—65/3,5, 1,425, 0,8767; метил-β-циклогексоксиизопропилкетон, 11,3, 84—85/3, 1,4600, 0,9678; метил-β-октилоксиизопропилкетон, 22,5, 120—121/6, 1,4395, 0,8882. Смесь 10 *г* **XI** и 0,1 *г* **VI** нагревают при 100—120° 20 мин., отгоняя метилизопропенилкетон, выход 6,9 *г*, т. кип. 93—96°, n_D^{20} 1,4217. К 3 *г* **XI** прибавляют подкисленный горячий спирт. р-р **VII**, через 12 час. отделяют **VIII**, т. пл. 190—191° (из CH_3OH). К кипящей смеси 25 *г* CH_3OH, 1 *мл* воды, 1 *мл* конц. H_2SO_4, 1 *г* $HgSO_4$ прибавляют за 2 часа р-р 7 *г* **IX** в 15 *мл* CH_3OH, 6 *г* воды и 3 *г* $HgSO_4$, перемешивают 1,5 часа, получают **X**, выход 6,2 *г*, т. кип. 134—138°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4395; семикарбазон, т. пл. 186—188° (из сп.). Н. М.

19167. О каталитическом восстановлении алифатических дикарбоновых кислот и их эфиров. Гийе, Билер, Соммаруга (Über die katalytische Reduktion aliphatischer Dicarbonsäuren und ihrer Ester. Guyer A., Bieler A., Sommaruga M.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 4, 976—982 (нем.)

При восстановлении эфиров дикарбоновых к-т на катализаторе, состоящем из окислов Cu—Cr—Ba получаются главным образом гликоли. Решающее влияние на ход р-ции оказывает т-ра. С увеличением длины цепи т-ра, необходимая для образования гликолей, повышается (в ряду C_5— C_{13}), а необходимое кол-во катализатора уменьшается. Эфиры с числом атомов $C < 5$ дают в качестве побочных продуктов циклич. соединения. Низкомолекулярные свободные дикарбоновые к-ты восстанавливаются на том же катализаторе частично в оксикарбоновые к-ты, которые подвергаются дальнейшим превращениям и образуют эфиры. Восстановление облегчается применением р-рителя (напр., диоксан). Для восстановления к-т с 7—13 атомами C в цепи применяли CuO. 10 *г* эфира в смеси с катализатором (5—9% от веса эфира) (приготовление см. J. Amer. Chem. Soc., 1931, **53**, 1092) нагревали в автоклаве при встряхивании до 270—300°. Давление водорода 160 *ат*. Восстановление к-т велось аналогично (15% катализатора от веса к-ты). А. Т.

19168. Дегидратация метилового эфира рицинолевой кислоты. Коршак В. В., Иванова А. А., Ж. приклад. химии, 1955, **28**, № 5, 523—532

Изучена дегидратация метилового эфира рицинолевой к-ты (I) в связи с проблемой превращения касторового масла из невысыхающего в высыхающее (триглицериды касторового масла содержат 80—85% радикалов рицинолевой к-ты). Так как для получения из касторового масла высыхающего продукта с наиболее ценными свойствами необходимо направлять дегидратацию в сторону максим. протекания внутримолекулярной р-ции и образования соединения с сопряженными двойными связями (**II**), было исследовано влияние условий р-ции на степень внутри- и межмолекулярной дегидратации **I**, а также на образование изомера **II**. Показано, что дегидратация **I** с помощью $NaHSO_4$ при 250° идет на 88,6%, причем р-ция почти полностью протекает внутримолекулярно, с образованием 17,4% **II**. При 275° дегидратация протекает еще полнее и образуется 29,1% **II**, однако, вместе с тем усиливается и процесс нежелательной межмолекулярной дегидратации. Металлич. Zn также является катализатором дегидратации **I** (оптимальная т-ра 275°), хотя и менее эффективным, чем $NaHSO_4$. Наряду с процессом дегидратации, $NaHSO_4$ и металлич. Zn активируют расщепление эфира с образованием свободной к-ты, причем чем больше расщепляющая сила катализатора, тем выше его активность как катализатора дегидратации. А. Ф.

19169. О получении и продуктах превращения оксиметилалкилмалоновых эфиров. Беме, Тельц (Über Darstellung und Umwandlungsprodukte von Oxymethyl-alkyl-malonestern. Böhme Horst, Teltz Heinz-Peter), Arch. Pharmazie, 1955, **288/60**, № 7, 343—346 (нем.)

Показано, что взаимодействие параформа (**I**) и алкилмалонового эфира в присутствии CH_3ONa (**II**) дает с хорошими выходами оксиметилалкилмалоновые эфиры. При омылении щелочью оксиметилэтилмалонового эфира (**III**) оксиметилэтилмалоновая к-та (**IV**) получается с небольшим выходом, главный продукт р-ции этилмалоновая к-та. С хорошим выходом **IV** получается при омылении **III** к-той. Описаны некоторые превращения **III**. К 3,2 *г* **I** в 18,8 *г* этилмалонового эфира прибавляют 2—3 капли 10%-ного р-ра **II** в CH_3OH. Полученный **III** промывают 3 *мл* разб. HCl и 15 *мл* воды, выход 82%, т. кип. 80—90°/0,1 *мм*. Аналогично из 17,4 *г* метилмалонового эфира, 3,2 *г* **I** получен оксиметилметилмалоновый эфир (**V**), выход 93%. 22 *г* **III** в 100 *мл* конц. HCl нагревают 24 часа при 60°, отгоняют примеси в вакууме при 35°, выход **IV** 43%, т. пл. 141° (из эф. с гексаном). 4 *г* **IV** нагревают на масляной бане, получают α-этилакриловую к-ту, выход 81%, т. кип. 81—83°/13 *мм*. К 44 *г* **III**, 16 *г* пиридина (**VI**) в 150 *мл* эфира прибавляют 15 *г* $SOCl_2$ в 100 *мл* эфира (т-ра 0°). Через 1 час отгоняют р-рители, нагревают 30 мин. до 80° и перегонкой выделяют эфир сернистой к-ты $C_{20}H_{34}O_{11}S$, выход 69%, т. кип. 145—150°/0,05 *мм*. Прибавлением 48 *г* $SOCl_2$ к тому же кол-ву **III** и **VI** синтезирован диэтиловый эфир хлорметилэтилмалоновой к-ты, выход 61%, т. кип. 120—123°/13 *мм*. Аналогичным образом при прибавлении 25 *г* $SOCl_2$ в 100 *мл* абс. эфира к 20,4 *г* оксиметилметилмалонового эфира и 8 *г* **VI** в 50 *мл* эфира получен диэтиловый эфир хлорметилметилмалоновой к-ты, выход 59%, т. кип. 112—114°/14 *мм*. К 20,3 *г* PCl_5 в 150 *мл* эфира прибавляют 22 *г* **III** и 8 *г* **VI** в 50 *мл* эфира (т-ра <0°), выход эфира ортофосфорной к-ты $C_{30}H_{51}O_{16}P$ 24%, т. кип. 185—190°/0,1 *мм*. Прибавление 16 *г* CH_3COCl в 50 *мл* эфира к 44 *г* **III** и 16 *г* **VI** в 150 *мл* эфира (т-ра 0°) дает после 3 час. перемешивания при 15—20° диэтиловый эфир ацетоксиметилэтилмалоновой к-ты, выход 65%, т. кип. 137—139°/12 *мм*; при ацилировании кетеном выход 73%. К 44 *г* **III**, 16 *г* **VI** в 150 *мл* эфира прибавляют 28 *г* C_6H_5COCl в 50 *мл* эфира; выход диэтилового эфира бензоилоксиметилэтилмалоновой к-ты 67%, т. кип. 197—198°/12 *мм*. И. М.

19170. Действие минеральной кислоты на диэтиловый эфир *бис*-(оксиметил)-малоновой кислоты. Феррис (The action of mineral acid on diethyl *bis*(hydroxymethyl)malonate. Ferris Arthur F.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 6, 780—787 (англ.)

С целью нахождения методов синтеза производных α-(галоидметил)-акриловой к-ты изучалось действие минер. к-т на диэтиловый эфир *бис*-(оксиметил) малоновой к-ты (**I**). Показано, что при этом получается α-(оксиметил)-акриловая к-та (**II**) по схеме: $(HOCH_2)_2C(COOC_2H_5)_2 \rightarrow (HOCH_2)_2C(COOH)_2 \rightarrow (HOCH_2)_2CHCOOH \rightarrow CH_2 = C(CH_2OH)COOH$. При действии галоидоводородной к-ты (HX) возможно замещение OH-групп и присоединение HX по двойной связи **II** с образованием $(XCH_2)_2CHCOOH$ (**III**). Однако только при действии конц. HBr в избытке (15 : 1) удалось выделить β, β'-дибромизомасляную к-ту (**IIIa**), этерификацией которой получен этиловый эфир **IIIa** (**IV**), циклизующийся в присутствии Zn-пыли в эфир циклопропанкарбоновой к-ты (**V**). Действием этиленгликолята Na на **IV** получен этиловый эфир α-(бромметил)акриловой к-ты (**VI**), который с $F_3CCOOAg$ превращается

в этиловый эфир α-(трифторацетоксиметил)-акриловой к-ты (VII), гидролизом VII выделен этиловый эфир II (VIII) и этиловый эфир α-(этоксиметил)-акриловой к-ты (IX). При действии $SOCl_2$ на I получен диэтиловый эфир *бис*-(хлорметил)-малоновой к-ты (X), но превратить его в β, β'-дихлоризомасляную к-ту не удалось ввиду устойчивости X к кислотному гидролизу и расщеплении при щел. гидролизе. Эфиры II и IX в отличие от VI полимеризуются очень легко. Из смеси 220 *г* I и 1675 *мл* 48%-ной HBr (1 : 15) отгоняют 197,5 *г* C_2H_5Br (совместно с водой), затем кипятят 6 час. По охлаждении выделяют IIIa, выход 66% (сырого), т. пл. 100—102° (из воды). ИК-спектр показывает C = O-связь при 1697 *см*$^{-1}$. Р-р 242,5 *г* IIIa в 1 *л* C_6H_6 и 264 *г* спирта + 3 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 20 час. После отгонки р-рителя остаток нейтрализуют и извлекают эфиром IV, выход 57%, т. кип. 84—86°/2,5 *мм* n_D^{20} 1,4970, ИК-спектр (C = O) 1733 *см*$^{-1}$. К суспензии 28 *г* Zn-пыли в 100 *мл* абс. спирта при слабом кипении добавляют 27,4 *г* IV. Смесь кипятят 48 час. и выливают в 250 *мл* воды и эфиром извлекают V, выход 22%, т. кип. 50—51°/40 *мм*, n_D^{20} 1,4196, d_4^{20} 0,958; ИК спектр (C = O) 1725 *см*$^{-1}$. Этиленгликолят Na (получен взаимодействием 22,8 *г* этиленгликоля в 75 *мл* тетрагидрофурана с 5,3 *г* NaH) добавляют (т-ра <45°) к р-ру 50,5 *г* IV в 75 *мл* тетрагидрофурана, смесь перемешивают 90 мин., выливают в воду и извлекают CH_2Cl_2 VI, выход 61%, т. кип. 44—45°/1,7 *мм*, n_D^{20} 1,4787. ИК-спектр показывает (C = O) 1720 *см*$^{-1}$ и олефиновую связь при 1632 *см*$^{-1}$. К р-ру 26,5 *г* $F_3CCOOAg$ в 100 *мл* абс. эфира добавляют 15 мин. 19,3 *г* VI, через 16 час. отфильтровывают осадок AgBr, прибавляют 5,7 *г* CH_3J, через 3 часа отфильтровывают AgJ, р-р упаривают, выход VII 90%. ИК-спектр показывает трифторацетоксикарбонильную связь при 1789 *см*$^{-1}$, (C = O) 1720 *см*$^{-1}$ и олефиновую связь при 1639 *см*$^{-1}$. VII гидролизуют 12,6 *г* $NaHCO_3$ в 100 *мл* воды, из водн. р-ра эфиром извлекают VIII, выход 21%, т. кип. 46,5—47,5°/0,8 *мм*, n_D^{20} 1,4482, и 1,3 *г* IX. ИК-спектр VIII (O — H) 3360 *см*$^{-1}$ (C = O) при 1708 *см*$^{-1}$ и олефиновая связь при 1636 *см*$^{-1}$. Р-р 2,8 *г* NaH в 75 *мл* абс. спирта добавляют (2 часа) к р-ру 19,3 *г* VI в 25 *мл* абс. спирта. Нейтрализованный р-р выливают в воду, извлекают CH_2Cl_2 IX, выход 75%, т. кип. 59—59,5°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4289. ИК-спектр (C = O) 1716 *см*$^{-1}$ и олефиновая связь при 1636 *см*$^{-1}$. Смесь 220 *г* I и 827 *мл* 48%-ной HBr (1:7,5) нагревают с отгонкой 49% C_2H_5Br. При охлаждении выделяют 72,2 *г* кристаллич. продукта (р-р A), из которого после нагревания 16 час. с 92,2 *г* спирта, 500 *мл* C_6H_6 и 2 *мл* конц. H_2SO_4 получают VI, выход 11%, т. кип. 60—62°/4,5 *мм*, n_D^{20} 1,4701, и IV, выход 9%, т. кип. 68—70°/0,8 *мм*, n_D^{20} 1,4954; р-р A нейтрализуют содой, подкисляют 48%-ной HBr и извлекают эфиром (16 час., 1500 *мл* эф.). После отгонки эфира остаток нагревают с 138,3 *г* спирта, 500 *мл* C_6H_6 и 2 *мл* конц. H_2SO_4, получают 14,9 *г* смеси VI и II, т. кип. 49—60°/1,6 *мм*. К р-ру 408 *г* конц. H_2SO_4 в 376 *г* воды добавляют 220 *г* I и кипятят до исчезновения органич. слоя. Смесь извлекают 24 часа 1500 *мл* эфира, содержащего 1 *г* гидрохинона, выделяют 105,6 *г* сырого II. Р-р 80,1 *г* II, 1 *г* гидрохинона и 3 *мл* конц. H_2SO_4 в 1000 *мл* CH_3OH нагревают 16 час., нейтрализуют CH_3ONa в CH_3OH и выделяют метиловый эфир II, выход 14%, т. кип. 63—65°/2,3 *мм*, n_D^{20} 1,4518, n_D^{18} 1,4532. ИК-спектр (OH) 3360 *см*$^{-1}$ (C = O) 1711 *см*$^{-1}$, олефиновая связь при 1632 *см*$^{-1}$. При обработке I конц. HCl (кипячение 2 часа) и последующей этерификации получают этиловый эфир α-(хлорметил)-акриловой к-ты, выход 2%, т. кип. 45°/3,4 *мм*, n_D^{20} 1,4480. ИК-спектр (C = O) 1720 *см*$^{-1}$ и олефиновая связь при 1634 *см*$^{-1}$. Выделяют также VIII, выход 11%, т. кип. 66—68°/2,7 *мм*, n_D^{20} 1,4451. К р-ру 44 *г* I в 32,4 *г* пиридина добавляют (т-ра < 55°) 95,2 *г* $SOCl_2$. Смесь кипятят 1 час и выделяют X, выход 38%, т. кип. 74—76°/0,1 *мм*, n_D^{20} 1,4477, d_4^{20} 1,203. ИК-спектр (C = O) 1743 *см*$^{-1}$. А. Д.

19171. Синтез ненасыщенных кислот по Арндту-Эйстерту. Уотиз, Бьюко (The Arndt-Eistert synthesis of unsaturated acids. Wotiz John H., Buco Stephen N.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 2, 210—214 (англ.)

Показано, что хлорангидриды непредельных к-т, в которых кратные связи находятся не в α, β-положении, нормальным образом вступают в р-цию Арндта-Эйстерта. Из хлорангидридов 6-октиновой (I), 7-октиновой (II) и 10-ундеценовой (III) к-т с избытком CH_2N_2 при —10° были получены соответствующие диазокетоны в виде устойчивых при комнатной т-ре некристаллизующихся в-в, легко перегруппировывающихся в метиловые эфиры гомологичных к-т в присутствии $(C_2H_5)_3N—C_6H_5COOAg$ в CH_3OH (Newman, Beal, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 5163). При применении в качестве катализатора Ag_2O выходы заметно падают. Хлорангидриды кротоновой, 2-гептиновой (IV), фенилпропиновой (V) и 2-бутилбутадиен-2,3-овой (VI) к-т реагировали с CH_2N_2 с образованием продуктов, разлагающихся при —10° с выделением газа. Изменения соотношения компонентов, т-ры и р-рителя не привели к получению стабильных в-в. Перегруппировка этих продуктов привела к образованию небольших кол-в азотсодержащих в-в, не поддающихся очистке. При действии CH_2N_2 на хлорангидрид коричной к-ты (VII) получен известный ранее 4-фенил-5-диазоацетилпиразолин (VIII), структура которого подтверждена ИК-спектром ($\lambda_{макс}$ 4,8 μ) и небольшое кол-во 1-диазо-4-фенилбутен-3-она-2 (IX). При перегруппировке IX дал неперегоняющийся продукт, являющийся, вероятно, полимером метилового эфира стирилуксусной к-ты. Единственным продуктом р-ции хлорангидрида *n*-метоксикоричной к-ты (X) с CH_2N_2 был 4-(*n*-метоксифенил)-5-диазоацетилпиразолин (XI). Хлорангидрид *n*-нитрокоричной к-ты с CH_2N_2 дал разлагающееся в-во неустановленного строения. Приведены ИК-спектры VIII и IX. Р-р 0,36 моля 6-октиновой к-ты и 0,41 моля $SOCl_2$ в 60 *мл* сухого C_6H_6 кипятят 2 часа и получают I; выход 95%, т. кип. 79—80°/6 *мм*, n_D^{25} 1,4653. Аналогично получают II, выход 93%, т. кип. 82—83°/9 *мм*, n_D^{25} 1,4563; IV, выход 95%, т. кип. 70—71°/5 *мм*, n_D^{25} 1,4638, и V, выход 82%, т. кип. 104—106°/4 *мм*. VI был приготовлен из Na-соли 2-бутилбутадиен-2,3-овой к-ты и $(COCl)_2$. К р-ру ~0,15 моля CH_2N_2 в 150 *мл* сухого эфира при —10° при перемешивании прибавляют р-р 0,05 моля I в 50 *мл* эфира. Перемешивают смесь 1 час, р-ритель отгоняют при ~20°, остаток растворяют в 70 *мл* CH_3OH и при перемешивании за 90 мин. прибавляют р-р 1 *г* C_6H_5COOAg в 9 *г* $(C_2H_5)_3N$, причем выделяется 93% теоретич. кол-ва N_2. Смесь кипятят 5 мин., фильтруют, р-ритель отгоняют, остаток экстрагируют эфиром, промывают HCl, р-ром NaOH и водой и получают метиловый эфир 7-нониновой к-ты; выход 80%, т. кип. 97—100°/8 *мм*, n_D^{25} 1,4480; 7-нониновая к-та, т. пл. 50—52°; амид, т. пл. 83—84°. Подобным образом, исходя из 0,05 моля II, получен метиловый эфир 8-нониновой к-ты (выделилось 90% теоретич. кол-ва N_2),

XUM

выход 75%, т. кип. 98—103°/6 *мм*; 8-нониновая к-та, т. пл. 18—19°; амид, т. пл. 84—85°. Аналогично, из 0,05 моля **III** получен метиловый эфир 11-додеценовой к-ты; выход 78%, т. кип. 119—120°/2 *мм*; 11-додеценовая к-та, т. пл. 17—18°, т. кип. 140—142°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4516; амид, т. пл. 86—87°. Из 0,05 моля **VII** в 50 *мл* эфира при —10° получают **VIII**; выход 36%, т. пл. 75—76° (из CCl_4). Из эфир. маточного р-ра после упаривания и кристаллизации остатка из этилацетата получают **IX**; выход 1 *г*, т. пл. 173—174°. При действии р-ра 1,5 моля CH_2N_2 в 3 *л* эфира на р-р 0,5 моля **VII** в 250 *мл* эфира при —10° получают только **IX**; выход 24%. При взаимодействии р-ра 0,05 моля **X** в 25 *мл* эфира с р-ром 0,05 моля CH_2N_2 в петр. эфире получают **XI**; выход 66%, т. пл. 81—82° (из бзл.-эф). В. А.

19172. **Способ получения замещенных нитроэтиленов.** **Шуман, Кальтофен** (Verfahren zur Herstellung von substituierten Nitroäthenen. Schumann K., Kaltofen R.), Chem. Technik, 1955, **7**, № 3, 175 (нем.)

К 200 *г* известкового молока, содержащего 28 *г* CaO, прибавляют за 2 часа при т-ре <5° смесь 48 *г* фурфурола и 30,5 *г* CH_3NO_2, оставляют смесь на 1 час, затем выливают в смесь 400 *г* льда и 100 *мл* конц. HCl; 1-(2-фурил)-2-нитроэтилен промывают 2%-ной HCl и сушат в вакууме, выход 85%, т. пл. 74°. Способ может быть применен также для конденсации других альдегидов с нитрометаном. Б. Д.

19173. **К идентификации замещенных алифатических аминов.** **Эккерт** (Zur Identifizierung substituierter aliphatischer Amine. Eckert Theo), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1955, **95**, № 27, 646—647 (нем.)

Предложен метод идентификации замещ. алифатич. аминов типа $RCH_2CH_2N(R'')CH_2CH_2R'$ (**I**), где R — любой остаток, R' — любой остаток или H, R'' — алкил или H. Несколько *мг* амина нагревают 10 мин. на парафиновой бане при 200°, охлаждают, прибавляют 5 капель 10%-ного р-ра *n*-диметиламинобензальдегида (**II**) в CH_3OH и затем, по каплям, разб. HCl до слабокислой р-ции. Первичные амины и диметиламинопроизводные (напр., этаноламин, диметиламинопропанол, диметиламиноэтилбензгидриловый эфир $(CH_3)_2NCH_2CH_2OCH(C_6H_5)_2$, ω-бутиламино-2-метил-6-хлорацетанилид), не дают окрашивания. Остальные **I** дают красно-фиолетовые р-ры (напр., атебрин, триэтаноламин, диэтаноламин, диэтиламиноэтанол, дибутиламин, диэтиламиноэтилбензгидриловый эфир, анилид ω-бутиламино-2-метил-6-хлорпропионовой к-ты). Р-цию следует проводить со свободными основаниями. Если т-ра кипения амина <200°, его кипятят 30 мин. и затем прибавляют **II**. Автор объясняет механизм р-ции частичным превращением замещ. амина при нагревании в производное пиррола, которое при конденсации в солянокислой среде с **II** дает красно-фиолетовое окрашивание. Жидкие амины могут образовывать производные пиррола и без нагревания, под действием света и воздуха (стадакаин — через 2 дня). Некоторые амины, имеющие в молекуле и ароматич. аминогруппу, дают побочные цветные р-ции (новокаин, латибон). Я. Г.

19174. **О 1-хлор-4-аминобутине-2.** **Маршак-Флери** (Sur le chloro-1 amino-4 butyne-2. Marszak-Fleury Andrée, m-me), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 12, 752—754 (франц.)

Установлено, что при взаимодействии 1,4-дихлорбутина-2 с уротропином (**I**) в р-ре $CHCl_3$ присоединяется одна молекула **I** и образуется $ClCH_2C{\equiv}CCH_2Cl\cdot C_6H_{12}N_4$ (**II**), т. пл. 218°. При разложении **II** водно-спирт. р-ром HCl получается хлоргидрат 1-хлор-4-аминобутина-2 (**III**), выход ~50%, т. пл. ~200° (разл.). При действии на **III** $(CH_3CO)_2O$ и ацетата натрия в водн. р-ре образуется с удовлетворительным выходом $ClCH_2C{\equiv}CCH_2NHCOCH_3$ (**IV**), т. пл. 56°. При действии на **IV** $(CH_3)_3N$ выделена четвертичная соль $Cl(CH_3)_3NCH_2C{\equiv}CCH_2NHCOCH_3$, т. пл. 191°. Л. К.

19175. **Об этилендиаминтетрауксусной кислоте (ЕДТА) и родственных ей веществах. II.** **Мидзумати, Хонда** (エチレンジアミン四酢酸(EDTA)及びその類似物質について II. 水町邦彦, 本田雅健), **化學の領域**, Кагаку-но рёики, J. Japan, Chem., 1955, **9**, № 6, 14—22 (япон.)

Обзор. Библ. 86 назв. Д. К.

19176. **Вещества, образующиеся при присоединении аминов к 2,4-пентадиеннитрилу.** **Стюарт** (Compounds derived from the addition of amines to 2,4-pentadienenitrile), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 12, 3228—3230 (англ.)

Взаимодействием 2,4-пентадиеннитрила (**I**) с аминами получен ряд 5-алкиламино-3-пентеннитрилов (**II**), которые восстановлены до соответствующих 5-алкиламиновалеронитрилов (**III**) и далее 5-алкиламино-1-аминопентанов (**IV**). Кислотным гидролизом **III** получены соответствующие 5-алкиламиновалериановые к-ты (**V**). **I** с большим избытком амина дает 3,5-ди-(алкиламино)-валеронитрилы (**VI**). Замечено, что **II**, образованные из первичных аминов, частично дают при восстановлении N-замещ. пиперидины. **I** (смесь *цис-* и *транс*-форм) с небольшим избытком амина в бомбе, заполненной Ar (50°, 30 мин.; ~20°, 18 час.) дают **II** общей ф-лы $NCCH_2CH{=}CHCH_2R$ (перечисляются R, выход в %, т. кип. °C/*мм*, n_D^{20}, т. пл. хлоргидрата): C_2H_5NH, 47—56, 61—63/2, 1,4666, 117—119, *изо*-C_3H_7NH, 69—80, 61—62/1, 1,4610, 158—159; *н*-C_4H_9NH, 46—50, 77—79/1,5, 1,4615 (25°), 196—197; *втор*-C_4H_9NH, 73,7, 74—76/1,5, 1,4622, 152—153; N-циклогексиламино, 26,3, 110—112/1, 1,4942, —; N-этиленимино, 90, 93—96/10, 1,4722, —; $(CH_3)_2N$, 80, 65—67/3, 1,4543, 161—162; (*н*-$C_4H_9)_2N$, 30, 111—112/1, 1,4570 (25°), жидкость, N-пиперазино, 17.2, 122—123/1, 1,5130 (26°), —. Восстановлением **II** в эфире над 7%-ным Pd/C получают с колич. выходом **III** общей ф-лы $NC(CH_2)_4R$ (перечисляются R, т. кип. °C/*мм*, n_D^{20}, т. пл. хлоргидрата в °C): C_2H_5NH. 68—69/3 (107—108/15), 1,4420, 138—140; *изо*-C_3H_7NH, 73—74/2, 1,4397, 152—153,5; *н*-C_4H_9NH, 82—84/2, 1,4445, 222—224; *втор*-C_4H_9NH, 77—78/1,5. 1,4425, 164—166; N-циклогексиламино, 110—111/1, 1,4756, 228—229,5; $(CH_3)_2N$, 67—68/3, 1,4335, 138—140; (*н*-$C_4H_9)_2N$, 107—109/1, 1,4465, жидкость; N-пиперазино, 111—112/1, 1,4946, 222—223; восстановленный продукт из 2 молей **I** и 1 моля пиперазина, 175—190/1, 1,4942, 224. **III** восстанавливают в спирте, насыщ. NH_3 (56—98 *am*, 90—100°) над скелетным Ni-катализатором, получают **IV** общей ф-лы $H_2N(CH_2)_5R$ (перечисляются R, т. кип. в °C/*мм*, n_D^{20}, т. пл. хлоргидрата в °C): C_2H_5NH, 78—79/10, 1,4512, 214—216; *изо*-C_3H_7NH, 85—87/10 (46—47/1), [1,4483 (n_D^{25} 1,4460), 224—226; *н*-C_4H_9NH, 65—67/1, 1,4541, 295—296; *втор*-C_4H_9NH, 93—95/7, 1,4510, 225—227; N-циклогексиламино, 98—99/1, 1,4805, 246—248; N-этиленимино, 74—77/8, 1,4560 (25°), 211—213 (для $ClCH_2CH_2N(CH_2)_5NH_2\cdot 2HCl$); $(CH_3)_2N$, 53—54/2, 1,4424, 159—161; (*н*-$C_4H_9)_2N$, 99—100/1, 1,4517, жидкость. Гидролиз **III** в конц. HCl (~100°, 2—3 часа) приводит к **V**. Р-р упаривают досуха, остаток экстрагируют горячим ацетоном и добавлением эфира, осаждают хлоргидрат **V**, который кристаллизуют из ацетона. Если экстрагировать горячим спиртом получают хлоргидрат этилового эфира **V**. Получены следующие в-ва общей ф-лы $HOOC(CH_2)_4R\cdot HCl$ (перечисляются R, выход в %, т. пл. хлоргидрата к-ты в °C, т. пл. хлоргидрата этилового эфира **V** в °C): C_2H_5NH, 72, —, 129—132; *изо*-C_3H_7NH, 76, 129—133,

119—122; *н*-C_4H_9NH, —, 124,5—126, —; *втор*-C_4H_9NH, —, 121—122, —; циклогексиламино, 71, 190—192, 163—166, $(CH_3)_2N$, 84, 160—163,5, —; $(C_2H_5)_2N$, 70, 198—201, —; N-пиперидино, 72, 204—207, —. Кроме того получены **VI** общей ф-лы $NCCH_2CH(R)CH_2CH_2R$ (перечисляются R, т. кип. в °C/*мм*, n_D^{20}): C_2H_5NH, 82—85/1, 1,4635; *н*-C_4H_9NH, 142—143/3, 1,4612; $(CH_3)_2N$, 105—115/5, 1,4549 (25°). А. Ш.

19177. Новый метод получения диазометана. Мюллер, Лудстек, Рундель (Ein neuer Weg zum Diazomethan. Müller Eugen, Ludsteck D., Rundel W.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 19—20, 617 (нем.)

Описан новый метод синтеза диазометана (**I**). N_2O пропускают в эфирный р-р CH_3Li, осадок диазометиллития (**II**) обрабатывают эфиром и 50%-ным р-ром KOH. Эфирный слой содержит **I** и может служить для метилирования. Авторы предполагают, что р-ция идет через метилдиазотат Li. Последний разлагается на **I** и LiOH; **I** тотчас образует с CH_3Li **II**, который при щел. гидролизе переходит в **I**. И. М.

19178. Хроматографическое разделение на колонке жирных гидроксамовых кислот. Давенпорт (Column partition chromatography of the fatty hydroxamic acids. Davenport J. B.), Chemistry and Industry, 1955, № 25, 705—706 (англ.)

Гидроксамовые к-ты (**I**) использованы как твердые производные для характеристики природных жирных к-т и для разделения смеси к-т или их производных (напр., смесей метиловых эф. ненасыщ. к-т, обладающих постоянной т-рой кипения). **I** получают при $\sim$20° р-цией метиловых эфиров жирных к-т в щел. среде с NH_2OH в CH_3OH. После подкисления и разбавления водой насыщ. **I** отфильтровываются, а ненасыщ. экстрагируются эфиром. При получении **I** не возникает пространственных препятствий; они являются кристаллич. в-вами с определенными т-рами плавления, легко проявляются на хроматограмме, давая цветные производные с Fe^{3+}. **I** разделяют на колонке, наполненной порошком целлюлозы, в системе р-рителей CH_3OH, технич. гексан (4,5% ароматич. соединений, т. кип. 65—75°), вода и CH_3COOH (50 : 50 : 5 : 1 по объему). Насыщ. **I** разделяют при 30°, ненасыщ. при 20°. Проявляют хроматограмму спирт. р-ром $Fe(ClO_4)_3$. Разделены следующие смеси **I** (перечисляются исходные жирные к-ты): миристиновая + пальмитиновая; пальмитиновая + стеариновая; стеариновая + арахидиновая; олеиновая + линолевая + линоленовая. Из элюатов насыщ. **I** выделяются кристаллы при медленном упаривании при $\sim$20°. Элюаты ненасыщ. к-т упаривают, в вакууме при $\sim$20° и остаток кристаллизуют из технич. гексана при 0°. Смеси ненасыщ. **I** не дают депрессии т-ры плавления, вероятно, из-за образования твердых р-ров. С. А.

19179. Химия ацетиленовых эфиров. IX. Присоединение меркаптанов к этоксиацетиленовым соединениям. Аренс, Херманс, Сперна-Вейланд (The chemistry of acetylenic ethers. IX. Addition of mercaptans to ethohyethinyl compounds. Arens J. F., Hermans A. C., Sperna Weiland J. H.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensch., 1955, **B58**, № 1, 78—79 (англ.)

Изучалось присоединение этилмеркаптана (**I**) к этоксиацетилену (**II**) и бензилмеркаптана (**III**) к 1-этокси-3-метилбутин-1-олу-3 (**IV**). Найдено, что при присоединении **I** к **II** в кипящем эфире в зависимости от кол-ва **I** образуются: 1-этилмеркапто-2-этоксиэтилен, т. кип. 56—66°/9,5 *мм*, n_D^{20} 1,4830, разделен на изомеры: т. кип. 64,6—65,3°/9,5 *мм*, n_D^{20} 1,4860 (*цис?*), и т. кип. 56,8—57,3°/9,5 *мм*, n_D^{20} 1,4780 [(*транс?*); 1,2-диэтилмеркапто-2-этоксиэтан (**V**), т. кип. 121—125°/19 *мм*, n_D^{20} 1,4972; 1,2,2-триэтилмеркаптоэтан (**VI**) (при добавлении H_2SO_4), т. кип. 147—151°/17 *мм*, n_D^{20} 1,5419. Гидролиз **V** и **VI** кипящей разб. HCl (к-той) дает этилмеркаптоацетальдегид; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 123—125°. При присоединении **III** к **IV** образуется 1,2,2-трибензилмеркапто-3-метилбутен-2, т. пл. 63,5—64°, гидролиз последнего приводит к α-бензилмеркапто-β-метилкротоновому альдегиду; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 152°. Так как при присоединении **I** к **II** не образуются 1-этилмеркапто-1-этоксиэтилен и 1,1-диэтилмеркапто-1-этоксиэтан, авторы считают механизм р-ции радикальным. Сообщение VIII см. РЖХим, 1955, 26239. А. Х.

19180. Химия ацетиленовых эфиров. X. О применении этоксиацетилена для получения ангидридов кислот. Аренс, Дорнбос (Chemistry of acetylenic ethers. X. Note on the use of ethoxy-acetylene for the preparation of acid anhydrides. Arens J. F., Doornbos T.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 1, 79—80 (англ.)

При р-ции этоксиацетилена (**I**) с карбоновыми и сульфокислотами образуются ангидриды соответствующих к-т (см. Arens J. F., Modderman P., Proc. Kon Ned. Akad. Wetensch., 1950, **53**, 1163). Из **I** и диэтилфосфата получен тетраэтилпирофосфат (**II**). Моноэтилфосфат превращен при действии избытка **I** в неперегоняющееся сиропообразное соединение, аналогичное по растворимости полимеру этилметафосфата. Попытка получить тетраэтилпирофосфит из **I** и диэтилфосфита не удалась, вероятно вследствие недостаточных кислотных свойств диэтилфосфита. Смесь 10 *мл* абс. эфира и 8,2 *г* **I** постепенно добавляют к смеси 50 *мл* абс. эфира и 29,1 *г* диэтилфосфата, кипятят 30 мин. и перегоняют, получено 20,9 *г* **II**, выход 76%, т. кип. 118,5—122°/0,6 *мм*, n_D^{20} 1,4188, и 7,3 *г* этилацетата, выход 88%. Р. С.

19181. Химия ацетиленовых эфиров. XI. Получение ацетиленовых эфиров из альдегидов. Аренс (The chemistry of acetylenic ethers. XI. Preparation of acetylenic ethers from aldehydes. Arens J. F.), Recueil. trav. chim., 1955, **74**, № 4, 271—276 (англ.)

Этоксиацетилен (**I**), этоксипропин (**II**), бутоксиацетилен (**III**) и метоксиацетилен (**IV**) получены из алифатич. альдегидов следующим путем: $RCH_2CHO + HCl + R'CH_2OH \rightarrow RCH_2CHClOCH_2R' \rightarrow RCHClCHClOCH_2R' \rightarrow RCCl = CHOCH_2R' \rightarrow RC \equiv COCH_2R'$. Для получения **I** пропускают Cl_2 (7—10 *л/час*) в этил-α-хлорэтиловый эфир (получен из паральдегида, 1 моля абс. сп. и 1,5 моля HCl (газа)) при 5—10°, пока n_D^{20} не достигнет $\sim$1,4436; пробы нагревают при 90° для удаления HCl (газа). Перегонкой выделяют этил-α,β-дихлорэтиловый эфир (**V**), выход 75%, считая на паральдегид, т. кип. 40—50°, n_D^{20} 1,4423—1,4466. 1 моль **V** прибавляют за 1 час при перемешивании к 1,2 моля диэтиланилина (**VI**) при 115—125°, нагревают еще 10 мин., охлаждают, добавляют 350 *мл* воды и 150 *мл* конц. р-ра NH_3, перегоняют с паром. Отделяют нижний слой (А), средний и нижний слои смешивают с 200 *мл* эфира, к эфирному р-ру добавляют 100 *г* льда и 150 *мл* конц. HCl, затем эфирный слой смешивают с А, промывают 100 *мл* 2 н. HCl (к-ты) и после обычной обработки выделяют этил-β-хлорвиниловый эфир (**VII**) (75% *цис-* и 25% *транс*-изомера), выход 51%, считая на паральдегид, т. кип. 110—130°, n_D^{20} 1,4376. Нагреванием 100 *г* **VII** с 250 *г* порошкообразного KOH при 120—130° получают 30 *г* **I**. Для получения **II** синтезируют из C_2H_5CHO, спирта и HCl (газа) этил-α-хлорпропиловый эфир, выход 64%, т. кип. 41—43°/

/40 *мм*, n_D^{20} 1,4113—1,4119, а из него — этил-α,β-дихлорпропиловый эфир (**VIII**), выход 80%, т. кип. 42—48°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4431. Р-цией 151 *г* **VIII** с 174 *г* **VI** при 150° с последующим добавлением 500 *мл* воды, 200 *мл* эфира и 100 *мл* конц. HCl (к-ты) получают этил-β-хлорпропениловый эфир (**IX**) (смесь *цис*-и *транс*-изомеров), выход 70%, т. кип. 125—150°/760 *мм*, n_D^{20} 1,4354—1,4375. Кроме **VIII** и **IX**, синтезированы соответствующие бромпроизводные — этил-α,β-дибромпропиловый эфир (**X**), выход 89%, т. кип. 77—85°/18 *мм*, n_D^{20} 1,5015—1,5047, а из него этил-β-бромпропениловый эфир (**XI**) (смесь *цис*- и *транс*-изомеров), выход 63%, т. кип. 134—153°/760 *мм*, n_D^{20} 1,4676, из которого перегонкой выделен *транс*-изомер, т. кип. 45°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4732, и *цис*-изомер, т. кип. 31°/11 *мм*, 134—135°/760 *мм*, n_D^{20} 1,4586. *Транс*-**XI** при нагревании с порошком KOH при 150—180° дает **II** с выходом 90%, т. кип. 88—90,5°/760 *мм*, n_D^{20} 1,4110. *Цис*-**XI** реагирует с KOH лишь медленно, образуя смесь **II** и алленового соединения, вероятно, этоксиаллена. Еще медленнее реагирует с KOH **IX** (смесь изомеров), давая с небольшим выходом **II**. Для получения **III** синтезированы *н*-бутил-α,β-дихлорэтиловый эфир, т. кип. 75—76,5°/19 *мм*, n_D^{20} 1,4446—1,4462, а из него *н*-бутил-β-хлорвиниловый эфир (смесь *цис*- и *транс*-изомеров), выход 58%, т. кип. 35—51°/10 *мм*, который разделен на изомеры: т. кип. 50—52°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4442, и т. кип. 95—98°/115 *мм*, n_D^{20} 1,4374. В связи с синтезом **IV**, т. кип. 22—26°, получены метил-α,β-дихлорэтиловый эфир, выход 73%, т. кип. 50—60°/60 *мм*, n_D^{20} 1,4451, метил-α,β-дибромэтиловый эфир, выход 79%, т. кип. 55—61°/10 *мм*, n_D^{20} 1,5282, метил-β-хлорвиниловый эфир (*цис* + *транс*), выход 56%, т. кип. 85—110°, n_D^{20} 1,4380, метил-β-бромвиниловый эфир (*цис* + *транс*), выход 50%, т. кип. 115—142°, n_D^{20} 1,4730. А. Ф.

19182. Химия ацетиленовых эфиров. XII. Реакции 1-этокси-3-метил-1-бутин-3-ола с аминами. Постма (The chemistry of acetylenic ethers. XII. The reactions of 1-ethoxy-3-methyl-1-butine-3-ol with amines. Postma J. C. W.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensch., 1955, **58**, № 2, 130—131 (англ.)

1-Этокси-3-метилбутин-1-ол-3 (**I**) (полученный конденсацией ацетона с магнийорганич. производным этоксиацетилена) при кипячении с эквимолекулярным количеством анилина в абс. спирте (30 час.) претерпевает три типа р-ций: а) превращение с выделением этилена в анилид β-метил-β-оксимасляной к-ты, выход 40%, т. пл. 87,5—88,5° (из петр. эф.); б) превращение в этиловый эфир β,β-диметилакриловой к-ты (**II**), выход 14%, и в) расщепление с образованием ацетона, выход 7%, и этоксиацетилена. Аналогичные результаты получены в р-ции **I** с *n*-толуидином и *n*-анизидином. При использовании *м*-нитроанилина протекает, главным образом, р-ция (б): выход **II** достигает 80%. Сильное основание — диэтиламин (а также метиламин) благоприятствует р-ции (в); выход ацетона составляет 20%. Р-ция (в) протекает также под влиянием NaOH. А. Ф.

19183. Арилбигуаниды. Карьер (Arylbiguanides. Carrière G.), Chem. en pharmac. techn., 1954, **9**, № 19, 293 (голл.)

Обсуждены вопросы получения арилбигуанидов, их хим. свойств и применения в качестве антиоксидантов и антималярийных препаратов. Л. П.

19184. О некоторых производных тиодигликолевой кислоты. Шурц, Кромер (Notiz über einige Derivate der Thiodiglykolsäure. Schurz Josef, Kromer Günther), Chem. Ber., 1955, **88**, № 11, 1631—1634 (нем.)

Взаимодействием Na_2S и $ClCH_2COR$ получены производные тиодигликолевой к-ты строения $S(CH_2COR)_2$, где $R=NH_2$ (т. пл. 161—162°), $NHCH_3$ (т. пл. 118—119°), $N(C_2H_5)_2$ (т. кип. 230°/15 *мм*) (**I**), OCH_3 (т. кип. 130°/15 *мм*), $NH(C_6H_5)$ (т. пл. 164—165°), $N(C_6H_5)_2$ (т. пл. 137—138°). Приведены кривые УФ-спектров полученных соединений. К 0,1 моля Na_2S в 100 *мл* воды добавляют 0,2 моля N,N-диэтилхлорацетамида, через 2 часа р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в абс. спирте, фильтруют и перегонкой выделяют **I**. Остальные соединения получены аналогичным образом с выходом 60—70%. Н. Б.

19185. Альдегидбисульфитные и формальдегидсульфоксилатные соединения с аминами и гидразидами. Логеман, Миори (Die Aldehyd-Bisulfit- und Formaldehyd-Sulfoxylat-Verbindungen von Aminen und Hydraziden. Logemann W., Miori G. P.), Arzneimittel-Forsch., 1955, **5**, № 4, 213—221 (нем.; резюме англ.)

Обзор р-ций оксиалкилсульфоновых к-т (альдегидбисульфитные соединения) и оксиметансульфиновых к-т (формальдегидсульфоксилаты) с соединениями, содержащими NH_2- и NHR-группы (замещ. пиразолоны, арсенобензолы, сульфонамиды, сульфоны, гидразид изоникотиновой к-ты и др.). Описаны в-ва, полученные с помощью этих р-ций и имеющие значение в медицине. Библ. 80 назв. Н. М.

19186. Малые углеродные циклы. Фогель (Kleine Kohlenstoffringe. Vogel Emanuel), Fortschr. chem. Forsch., 1955, **3**, № 3, 430—502 (нем.)

Подробный обзор способов получения, хим. и физ. свойств производных циклопропана и циклобутана. Библ. 267 назв. Д. К.

19187. Производные циклобутана, изомерные соединениям, образующимся при димеризации 1,1,3-триарилаллиловых спиртов. Гоффине (Dérivés cyclobutaniques, isomères de ceux qui sont formés par duplication des alcools triaryl-1.1.3 allyliques. Goffinet Bernard M.), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 25, 1815—1817 (франц.)

Автор считает, что при конденсации 1,1-дифенилэтилена с бензальдегидом, или 1-фенил-1-*n*-диметиламинофенилэтилена с *n*-диметиламинобензальдегидом в присутствии HCl в CH_3OH получаются углеводороды (**I**), т. пл. 170°, и (**II**), т. пл. 190—191°, соответственно изомерные углеводородам с т. пл. 216° (**III**) и 199—200°, полученным димеризацией 1,1,3-трифенилаллилового или 1,3-*бис*-(*n*-диметиламинофенил)-1-фенилаллилового спиртов и дегидратацией димеров. Углеводороды обоих рядов очень близки по свойствам и УФ-спектрам и при действии HJ расщепляются на 1,3-дифенилиндан и 1,1,3-трифенилпропан. Строение **I**

I $R = C_6H_5$
II $R = C_6H_4N(CH_3)_2$
IV $R = COOCH_3$
V $R = C(OH)(C_6H_5)_2$
VI $R = C(OH)\left(C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)_2$

I, II IV–VI

доказано синтезом из метилового эфира ε-труксилловой к-ты (**IV**) или ε-бисхалкона, которые фенилированы действием C_6H_5Li в один и тот же диол (**V**), дегидратированный в **I**, имеющий таким образом строение *цис*,- в отличие от **III**, являющегося *транс*-изомером. Для подтверждения строения **II** действием

n-$(CH_3)_2NC_6H_4Li$ на **IV** синтезирован тетраамин (**VI**), т. пл. 280—281°, дегидратация которого требует дальнейшего изучения. Д. В.

19188. Превращения циклоолефинов в присутствии аммиака на окисном алюмомолибденовом катализаторе. Платэ А. Ф., Вольпин М. Е., Зотова С. В. Вестн. Моск. ун-та, 1955, № 2, 77—80

Изучены превращения циклопентена (**I**) и циклогексена (**II**) при пропускании их при 484—545° (для **I**) и 473° (для **II**) в токе NH_3 над восстановленным в токе H_2 окисным алюмомолибденовым катализатором (состав до восстановления 14,9% MoO_3, 85,1% Al_2O_3). В отличие от олефинов с открытой цепью (см. РЖХим, 1953, 3020, 3021) **I** и **II** с NH_3 не дают заметных кол-в CH_3Cl или других нитрилов и претерпевают главным образом перераспределение водорода и дегидрогенизацию. **I** дает при этом циклопентан и циклопентадиен. Продукты превращения **II** состоят из циклогексана (~20%), C_6H_6 (~50%) в смеси с исходным **II** (~30%), а также 0,9% анилина (**III**), который, вероятно, образуется по схеме: **II** + NH_3 → циклогексиламин → **III** + 3 H_2. В опыте с C_6H_6 при тех же условиях (500°) также образуется **III**, выход 0,27%. С. А.

19189. Строение и свойства DL-1,2-О-циклогексилиденглицерина. Порк, Крейг (The strukture and properties of DL-1,2-O-cyclohexylideneglycerol. Porck A. J. E., Craig B. M.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 6, 1069—1072 (англ.)

Изучалось строение DL-1,2-О-циклогексилиденглицерина (**I**), полученного из циклогексанона и глицерина. Строение доказано получением из **I** DL-1,2-О-циклогексилиден-3-О-метилового эфира глицерина (**II**), последующим гидролизом **II** с образованием 1-О-метилглицерина (**III**) и окислением **III** действием HJO_4, а также получением из **I** DL-1,2-О-циклогексилиден-3-О-n-толуолсульфонилглицерина (**IV**), который при р-ции с NaJ в $(CH_3CO)_2O$ при 100° дал n-$CH_3C_6H_4SO_3Na$ с выходом 93%, что доказывает положение n-толуолсульфонильной группы у концевого С-атома глицерина. Получен также DL-1,2-О-циклогексилиден-3-О-n-нитробензоилглицерин (**V**). Последний легко расщепляется при действии минер. к-т с образованием 1-О-n-нитробензоилглицерина (**VI**). Смесь 665 *г* безводн. циклогексанона, 330 *г* безводн. глицерина и 46 *мл* конц. H_2SO_4 встряхивают 20 мин. при 20°, добавляют 160 *г* безводн. $CuSO_4$ и встряхивают еще 30 мин., фильтруют, фильтрат растворяют в 400 *мл* эфира и размешивают 30 мин. с р-ром 200 *г* K_2CO_3 в 3 *л* воды. Получен **I**, выход 360 *г*, т. кип. 137°/17 *мм*, 252°/714 *мм*, n_D^{25} 1,47645, устойчив при каталитич. гидрировании в CH_3OH над PdO (3,5 *ат*, 24 часа, 25°), легко расщепляется минер. к-тами. Добавляют 43,2 *г* n-NO_2-C_6H_4COCl к р-ру 40 *г* **I** в 200 *мл* безводн. пиридина. Смесь встряхивают 18 час. при 20° и выливают в 1 *л* ледяной воды, получают **V**, выход 50 *г*, т. пл. 49,5—50° (из сп.). Р-р 200 *г* **I** в 1500 *мл* ацетона нагревают до 50° и одновременно постепенно добавляют (поддерживая кипение смеси и щелочность среды) 370 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и 272 *г* 50%-ного р-ра NaOH. Затем удаляют ацетон, остаток размешивают (3 часа, 100°) с 400 *мл* 30%-ного р-ра NaOH. Получен **II**, выход 184 *г* (85%), т. кип. 106°/12 *мм*, 226°/714 *мм*, n_D^{25} 1,4539. 60 *мл* **II** и 60 *мл* 10%-ной H_2SO_4 кипятят 4 часа, получен **III**, выход 30 *г*, т. кип. 135°/40 *мм*. **III** окисляют при 20° иодной к-той в водн. р-ре; израсходовано 0,99 моля к-ты. Добавляют 4,5 *г* $CH_3C_6H_4SO_2Cl$ к р-ру 4 *г* **I** в 20 *мл* безводн. пиридина. Смесь охлаждают и оставляют при 20° на 48 час., выливают на лед. Получен **IV**, выход 6,5 *г* (86%), т. пл. 48,5—49° (из гексана + $C_5H_{11}OH$). 1 *г* **IV** и 1,2 *г* безводн. NaJ растворяют в 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и р-р нагревают 5 час. при 100°, получено 0,55 *г* n-$CH_3C_6H_4SO_3Na$. 2 *г* **V** добавляют к р-ру 38 *мл* ацетона и 5 *мл* 1 н. H_2SO_4, смесь кипятят 4 часа, разбавляют водой и пропускают через ионообменную смолу, получен **VI**, выход 1,05 *г*, т. пл. 107°. Аналогично гидролизуют 1 н. HCl (к-той). Выход **VI** 73%. Р. С.

19190. Перекиси циклоалканонов. I. Приготовление перекиси циклогексанона окислением циклогексанола. Браун, Хартиг, Родел, Андерсон, Швейцер (Cycloalkanone peroxides. I. Preparation of «cyclohexanone peroxide» by oxidation of cyclohexanol. Brown Northrop, Hartig Martval J., Roedel Milton J., Anderson Arthur W., Schweitzer Carl E.), J. Amer. Chem. Soc., **77**, № 7, 1756—1759 (англ.)

При жидкофазном автокаталитич. окислении циклогексанола (**I**) при т-рах выше 100° избытком O_2 и в присутствии продажной перекиси циклогексанона (ПЦ) в качестве инициатора получается смесь (А) предположительного строения моно- и димерных перекисей (**II**—**V**). При степени превращения **I** до 15% А качественно идентична ПЦ, получаемой при р-ции циклогексанона (**VI**) с H_2O_2. ПЦ — лабильная равновесная система, в которой преобладает **III**; в различных р-рителях ПЦ изменяется при медленной диссоциации **III** и **IV** в **II** и **V**. Выделить индивидуальные соединения из А не удалось. Качественная тождественность А и ПЦ доказана превращением обеих в ω, ω'-декандикарбоновую к-ту (**VII**) под действием Fe^{2+}, а также получением **VI** с выходом до 82% при восстановлении (при помощи р-ра Na_2SO_3) перекисей, входящих в состав А. Предварительная добавка **VI** к А и применение Fe^{2+}-ионов — р-ров солей органич. к-т в бензоле («железистое мыло») повышает выход **VII** до 68%. Р-ция может применяться для лабор. синтеза **VII**, высокий выход обусловлен малой диссоциацией перекисей в этих условиях. 280 *г* **I** окисляют в присутствии 2,8 *г* ПЦ при 125°, работающей мешалке (3500 об/мин) и скорости подачи O_2 300 *мл/мин* (объем реактора из пирекса 500 *мл*). Для получения А с 9—10% перекиси р-цию заканчивают после поглощения 10 *л* O_2, для получения более конц. р-ров р-цию продолжают, последовательно снижая т-ру. К 10 *г* ПЦ в 100 *г* CH_3OH быстро добавляют 60 *мл* воды, немедленно фильтруют и сушат (1 час) при 1 *мм* и ~20°, получают 6,3 *г* **III**, т. пл. 73°. К 72,3 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 700 *мл* CH_3OH (освобожденного от воздуха) добавляют при 5-минутном перемешивании в атмосфере N_2 24,6 *г* ПЦ в 300 *мл* CH_3OH и 2 н. р-р NaOH до pH 11, кипятят 1 час, подкисляют фильтрат конц. H_2SO_4 и получают **VII**, выход 52%, т. пл. 127,5° (из бзл., дважды). К смеси 237,4 *г* А (из 224,6 *г* **I**) и 179,49 *г* **VI** (после стояния 12 час. и продувания N_2) приливают 930 *мл* бензольного р-ра Fe^{2+}-соли энантовой к-ты (0,388 *экв* Fe^{2+}). После соответствующей обработки получают 0,0758 моля **VII**, выход 67,4%, т. пл. 127° (из бзл. и водн. CH_3OH). Б. М.

19191. Перекиси циклоалканонов. II. Природа перекисей, получаемых при окислении циклопентанола. Браун, Андерсон, Швейцер (Cycloalkanone peroxides. II. Nature of peroxides produced by oxidation of cyclopentanol. Brown Northrop, Anderson Arthur W., Schweit-

XUM

zer Carl E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1760—1761 (англ.)

При фотоокислении циклопентанола (**I**) в жидкой фазе при 60 и 100° кислородом в присутствии 1% бензоина (активатор) и 2—5% $CaCO_3$ (стабилизатор) образуются в качестве главных продуктов H_2O_2 и циклопентанон (**II**). При низких степенях превращения H_2O_2 и **II** являются практически единственными продуктами р-ции. Добавка **II** к продуктам окисления **I** вызывает увеличение содержания органич. перекисей, однако как равновесное состояние, так и скорость его достижения менее благоприятны для получения органич. перекисей, чем при окислении циклогексанола (сообщение I см. реф. 19190). При восстановительной димеризации продукта окисления **I** в присутствии $FeSO_4$ в CH_3OH получают себациновую к-ту с выходом до 24%. Окисление проводилось с 33,0 *г* **I**, 1,65 *г* $CaCO_3$ и 0,33 *г* бензоина при 100°, расходе O_2 50 *мл/мин* и освещении 275-*вт* лампой дневного света. Б. М.

19192. Проведение перегруппировки Рупе с 2,6-диметил-2-карбэтокси-1-(фенилэтинил)-циклогексанолом и 2,6-диметил-2-карбэтокси-1-(3-изопропилфенилэтинил)-циклогексанолом. Парем, Уилер, Додсон, Фентон (The Rupe rearragement of 2,6-dimethyl-2-carbethoxy-1-(phenylethynyl)-cyclohexanol and 2,6-dimethyl-2-carbethoxy-1-(3-isopropylphenylethynyl)-cyclohexanol. Parham William E., Wheeler Edward L., Dodson R. M., Fenton Stuart W.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 21, 5380—5385 (англ.)

При действии горячей HCOOH на 2,6-диметил-2-карбэтокси-1-(фенилэтинил)-циклогексанол (**I**), полученный действием магнийбромфенилацетилена на 2,6-диметил-2-карбэтоксициклогексанон (**II**) образуются главным образом стереоизомерные кетолактоны (**III**) и (**IV**) и небольшое кол-во бензил-2,5-диметил-5-карбэтоксициклогексен-1-ил-1-кетона (**V**). **III** не дает ок-

I, VI; III, VII; IV, VIII; V, IX; XVII; XVIII

I, III, IV, V R = C_6H_5; VI, VII, VIII, IX R = $C_6H_4CH(CH_3)_2$-*м*

сима, семикарбазона, бензального и пиперонального производных. В аналогичных условиях 2,6-диметил-2-карбэтокси-1-(3-изопропилфенилэтинил)-циклогексанол (**VI**) дает кетолактон (**VII**) наряду с небольшими кол-вами его стереоизомера (**VIII**) и непредельного кетоэфира (**IX**) (не выделен). **VI** получен из **II** и 3-изопропилфенилацетилена (**X**), синтезированного из хлорангидрида *м*-бромбензойной к-ты (**XI**) через 2-(3-бромфенил)-пропанол-2 (**XII**) и 1-метил-1-(3-бромфенил)-этилен (**XIII**). Последний гидрируют в 3-бромизопропилбензол (**XIV**), Li-производное которого при конденсации с CH_3CHO и последующей дегидратации дает 3-изопропилфенилэтилен (**XV**), образующий **X** при бромировании и дебромировании с помощью $NaNH_2$. Полоса лактонной CO-группы в **IV** и **VIII** смещена по сравнению с **III** и **VII** в сторону коротких волн, что объясняется взаимодействием лактонной и кетонной CO-групп; на этом основании авторы приписывают **IV** и **VIII** *Э*-положение ацильной группы, расположенной более близко к лактонной CO-группе. Следовательно, в **III** и **VII** ацильные группы должны занимать *П*-положение. 41 *г* фенилацетилена в 50 *мл* эфира добавляют к реактиву, полученному из 44 *г* C_2H_5Br и 9,7 *г* Mg в 100 *мл* эфира; смесь кипятят 1 час, добавляют 69 *г* **II** (40 мин.) и кипятят 1,5 часа. После обработки получают **I**, выход 50%, т. кип. 145—148°/0,8 *мм*, n_D^{20} 1,5405, т. пл. 77—78° (из водн. сп.). 310 *г* **XI** в 1 *л* эфира добавляют к р-ру CH_3MgCl (из 75,3 *г* Mg) в 1 *л* эфира, перемешивают 1,5 часа и после обработки выделяют **XII**, выход 90%, т. кип. 85—86°/1 *мм*, n_D^{25} 1,5584. Кипятят 1 час р-р 272 *г* **XII** в 254 *г* $(CH_3CO)_2O$, смесь выливают в воду, кипятят 30 мин., нейтрализуют и экстрагируют эфиром. Эфир отгоняют, остаток подвергают пиролизу 10 час. при 425—450° в атмосфере N_2. После нейтр-ции пиролизата и обработки получают **XIII**, выход 82%, т. кип. 85—86°/3 *мм*, n_D^{23} 1,5787. 56 *г* **XII** дают при гидрировании в этилацетате с 1,5 *г* 10%-ного Pd/C (начальное давл. 3 *ат*) **XIV**, выход 83%, т. кип. 89,5—91,0°/15 *мм*, n_D^{25} 1,5351. При более продолжительном гидрировании отщепляется бром. Р-р 137,5 *г* **XIV** в 200 *мл* эфира добавляют к 10,08 *г* измельченного Li в 200 *мл* эфира (2 часа), смесь кипятят 2 часа, добавляют 31,3 *г* CH_3CHO в 100 *мл* эфира (25°, 70 мин.) и кипятят 1 час. После обработки получают 1-(3-изопропилфенил)-этанол (**XVI**), выход 78%, т. кип. 104,5—105°/3 *мм*, n_D^{25} 1,5110; 209 *г* **XVI** превращают (в условиях синтеза **XIII**) в **XV**, выход 87%, т. кип. 79°/13 *мм*, n_D^{25} 1,5253. К 73 *г* **XV** в 150 *мл* эфира добавляют 92 *г* Br_2 (0—5°, 30 мин.), перемешивают 30 мин., неочищ. дибромид добавляют (70 мин.) к р-ру $NaNH_2$ в жидком NH_3 [из 27,5 *г* Na, 500 *мл* жидкого NH_3, 0,6 *г* $Fe(NO_3)_3$ и 1,5 *г* $C_6H_5NH_2$], смесь перемешивают 1,5 часа, гидролизуют р-ром NH_4OH и оставляют на 12 час. После обработки выделяют **X**, выход 78%, т. кип. 67,5—69°/12 *мм*, n_D^{25} 1,5300. В условиях синтеза **I** из 72 *г* **X** получают **VI**, выход 56%, т. кип. 138—144°/0,2 *мм*, n_D^{25} 1,5308. Смесь 25 *г* **I** и 500 *мл* 80%-ной HCOOH кипятят 41 час, экстракцией 10%-ным р-ром NaOH разделяют на кислую и нейтр. фракции. Из последней хроматографированием на силикагеле выделяют **III**, выход 46%, т. кип. 120—130°/0,2 *мм*, n_D^{20} 1,5318, бромпроизводное $C_{17}H_{19}O_3Br$ (Br_2 в CCl_4), т. пл. 89—90° (из петр. эф.), и **IV**, выход 2,4 *г* (неочищ.), т. пл. 133,5—134,5° (из C_6H_6-петр. эф.). Из маточного р-ра от **IV** получают незначительное кол-во **V**, т. пл. 151—152° (из петр. эф.-C_6H_6). Кислую фракцию (1,9 *г*) кипятят 14 час. с 8 *мл* спирта, 12 *мл* воды и 5 каплями H_2SO_4. Смесь разбавляют водой, экстрагируют эфиром, экстракт промывают 10%-ным р-ром Na_2CO_3 и 1%-ной HCl. Из содовой вытяжки выделяют еноллактон (**XVII**), n_D^{24} 1,5832, т. пл. 108—109° (из сп.). Из эфирного экстракта перегонкой получают смесь **III**, **IV** и еноллактона (**XVIII**). Аналогичным образом при кипячении (63 часа) 60 *г* **VI** с 80%-ной HCOOH из нейтр. фракции получают **VII**, выход 47%, n_D^{25} 1,5247, и **VIII**, выход 1,5 *г*, т. пл. 119—120° (из петр. эф.-C_6H_6). Для **I**, **III**, **IV**, **VI**, **VII**, **VIII**, **X** и **XVII** приведены ИК- и для **I**, **V**, **VI**, **X**, **XVII** и **XVIII** УФ-спектры. Л. Б.

19193. Бензоциклогептатриен-1,3,6. Харгрейвс, Дауни (Benzocyclohepta-1 : 3 : 6-triene. Hargreaves K. R., Downie T. C.), Chemistry and Industry, 1955, № 14, 383 (англ.)

XUM

Одним из продуктов пиролиза толуола является 3,4-бензоциклогептатриен-1,3,6, т. кип. 110—112°/0,2 *мм*, n_D^{20} 1,584. При окислении его $KMnO_4$ образуются фталевая и малеиновая к-ты. Т. К.

19194. Углеродные циклы. Сообщение 65. О дегидроциклизации многочленных циклопарафинов в ароматические углеводороды в газовой фазе над палладием на угле. Прелог, Бёрланд, Поляк (Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. 65 Mitteilung. Über Dehydrocyclisierung von vielgliedrigen Cycloparaffinen in der Gasphase an Palladium-Kohle zu aromatischen Kohlenwasserstoffen. Prelog V., Boarland Valerie, Polyak S.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 2, 434—440 (нем.)

Дегидроциклизация циклононана (**I**), циклодекана (**II**), циклоундекана (**III**), циклододекана (**IV**), циклотридекана (**V**), циклотетрадекана (**VI**), циклопентадекана (**VII**), циклогексадекана (**VIII**), циклогептадекана (**IX**) и циклооктадекана (**X**) в паровой фазе над Pd/C (29 *г*, высота слоя 32 *мм*) при 400° в атмосфере N_2 (описание аппаратуры и приготовление катализатора см. РЖХим, 1955, 49003) приводит наряду с непредельными неароматич. углеводородами (не изучались) к поликонденсированным ароматич. соединениям. При этом из **I**, **V** и **IX** (C_{5+4n}) образуются углеводороды, содержащие циклопентадиеновый цикл: **I** дает инден (**XI**), 1-бензаль-3-(оксибензил)-инден (из **XI** и C_6H_5CHO в C_2H_5OH с C_2H_5ONa), т. пл. 132—133°, **V** (1,00 *г*) дает частично кристаллизующееся в-во (262 *мг*), из которого хроматографированием на Al_2O_3 (120 *г*) выделено 33 *мг* флуорена (**XII**), **IX** (1,00 *г*) — 260 *мг* в-ва, хроматографированием на Al_2O_3 (120 *г*) выделено 7 *мг* 1,2-бензфлуорена (**XIII**) [бзл.-эф. (49 : 1)] **II**, **VI** и **X** (C_{6+4n}) превращаются в соединения, содержащие только конденсированные ядра в положениях 1,2 за исключением **II**, который дает азулен (**XIV**) наряду с побочно образующимся нафталином (**XV**). Из **VI** (1,89 *г*) получено 754 *мг* в-ва (**XVI**), хроматографированием аналогично **XIII** выделены: фенантрен (**XVII**) (30 *мг*) и антрацен (**XVIII**) (46 *мг*). Из **X** (0,50 *г*) получено 61 *мг* в-ва, хроматографированием на Al_2O_3 выделен (бнз.-петр. эф., 2 : 3) трифенилен (20 *мг*). Продукты дегидроциклизации **III** и **VII** (C_{7+4n}) не разделены на индивидуальные в-ва. **VII** (0,54 *г*) после очистки подобно **XIII** дает смесь **XVII** и метилфенантрена (10 *мг*). Дегидроциклизация **IV** и **VIII** протекает с перегруппировкой, в результате чего из **IV** (0,94 *г*) образуется смесь аценафтена (**XIX**) и аценафтилена (**XX**). **VIII** (0,38 *г*) дает 88 *мг* кристаллич. в-ва, из которого (подобно **XIII**) выделен флуорантен (**XXI**). Так как свежеприготовленный катализатор малоактивен, его предварительно активируют, употребляя для дегидроциклизации **II** при 350 и 400°. Активность катализатора устанавливается по выходу **XIV**, который определяется колориметрически с помощью УФ-спектрофотометра. **II**, синтезированный восстановлением циклодеканона по Клемменсену, дает лучшие выходы **XIV**, чем **II**, полученный дополнительным гидрированием над PtO_2. Активность катализатора меняется изо дня в день, достигая максимума на 4-й день, после чего становится постоянной. Во всех опытах N_2 пропускался со скоростью 2,2 *л/мин*, исходные циклопарафины (или их бензольные р-ры) вводили в реакционное пространство со скоростью 0,384 *мл/час*. Время десорбции продуктов р-ции 1,5—3 часа. Сообщение 64 см. РЖХим, 1955, 3705. А. Х.

19195. Многочленные углеродные циклы. IX. *Транс*-отщепление при термическом разложении циклодециловых эфиров. Бломкуист, Голдстейн (Many-membered carbon rings. IX. *Trans*-elimination in thermal decomposition of cyclodecyl esters. Blomquist A. T., Goldstein Albert), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 1001—1003 (англ.)

Показано, что при пиролизе полученных из циклодеканола (**I**) циклодецилацетата (**II**) и S-метилового эфира циклодецилксантогената (**III**) преимущественно образуется *транс*-циклодецен (**IV**). Более устойчивым изомером является *цис*-**IV**, что доказано опытами изомеризации смеси *цис*- и *транс*-**IV** под действием β-нафталинсульфокислоты (**V**); в продукте р-ции преобладает *цис*-изомер. Для анализа смеси использован метод «плотности основной линии» в ИК-спектре в области 9,5—13,5 μ, дающий точность ±5%. В качестве стандартов были синтезированы заведомые образцы *цис*- и *транс*-**IV**. *Цис*-**IV**, т. кип. 193—196°, получен гидрированием циклодецина (0,01 моля) в 10 *мл* петр. эфира с 0,2 *г* $Pd/CaCO_3$, дезактивированного ацетатом свинца и 0,1 *г* хинолина, при давлении H_2 0,1 *ат*. После хроматографирования на силикагеле получен чистый *цис*-**IV**, n_D^{20} 1,4851. Чистый *транс*-**IV** получен разложением гидроокиси циклодецилтриметиламмония (**VI**) с последующим хроматографированием продукта р-ции на силикагеле. При восстановлении оксима циклодеканона (0,18 моля в 500 *мл* эф.) с помощью $LiAlH_4$ (31 *г* в 750 *мл* эф., 10 час. кипячения, последующий гидролиз 70 *мл* воды) получен циклодециламин с выходом 72%; пикрат, т. пл. 239—240° (разл.); хлоргидрат, т. пл. 176,7—178,8° (из CH_3OH). Амин превращен в иодид циклодецилтриметиламмония, из которого получена **VI**. Кипячением (2 часа) смеси 0,19 моля **I** с 50 *мл* лед. CH_3COOH и 37 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получен **II**, выход 86,5%, т. кип. 90—95°/2,5 *мм*, n_D^{20} 1,4689. При термич. разложении **II** над карборундом при 500° в числе продуктов пиролиза получена смесь *цис*- и *транс*-**IV**, содержащая 69% *транс*-изомера. **I** (0,13 моля в 450 *мл* C_6H_6) обработали гидридом Na (31 *г*, перемешивание и кипячение 20 час.), продукт р-ции кипятили 20 час. с CS_2 (254 *г*); полученная Na-соль циклодецилксантогеновой к-ты с CH_3J (кипячение, 24 часа) дает **III** (34 *г*), который после хроматографирования на Al_2O_3 имеет n_D^{20} 1,5577. Термич. разложение **III** (45 мин., 135—140° и 10 мин. при 195—205°) дает смесь *цис*- и *транс*-**IV**, с выходом 44%, содержащую *транс*-изомера 86%. При нагревании смеси изомеров, содержащей 77% *транс*-**IV** (1,1 *г* с 50 *мг* **V** и 50 *мг* гидрохинона, 22 часа, 100°, атмосфера N_2, закрытая система), получена смесь, содержащая 82% *цис*-**IV**. При облучении УФ-светом в течение 95 час. или при стоянии со спирт. р-ром $AgNO_3$ изомеризации не наблюдалось. Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 772. Л. Б.

19196. Многочленные углеродные циклы. X. Восстановление диаметрических дикетонов до монокетонов. Бломкуист, Прейгер, Волинский (Many-membered carbon rings. X. Reduction of diametric diketones to monoketones. Blomquist A. T., Prager Julianne, Wolinsky Joseph), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1804—1806 (англ.)

Из хлорангидридов азелаиновой (**I**) и себациновой (**II**) к-т получены соответственно циклогексадекандион-1,9 (**III**) и циклооктадекандион-1,10 (**IV**), которые после превращения в моноэтилендитиокетали (МК) и гидрогенолиза последних скелетным Ni дают обладающие мускусным запахом циклогексадеканон (**V**) и циклооктадеканон (**VI**). К кипящему р-ру 200 *мл* $(C_2H_5)_3N$ в 2,5 *л* C_6H_6 прибавляли (3 часа) 31,2 *г* **I** в 300 *мл* C_6H_6, после охлаждения и стояния (12 час.) фильтровали, отмывали от $(C_2H_5)_3N$ и быстро отго-

ХИМ

няли C_6H_6. Остаток кипятили с 25 *г* KOH в 100 *мл* CH_3OH (1 час) и затем после добавления 100 *мл* воды еще 2 часа. После стояния (12 час.) экстракцией эфиром выделен **III**, выход 31,4%, т. пл. 80,5—82°; дисемикарбазон (ДСК), т. пл. 225—227°. 0,0216 моля **III** в 150 *мл* C_6H_6 при стоянии (12 час., 0°; 5 суток, ~15°) с 0,0216 моля этандитиола, 20 *г* безводн. Na_2SO_4 и 1,5 *г* $ZnCl_2$ дают смесь МК **III**, бисэтилендитиокеталя (БК) и непрореагировавшего **III**. Благодаря нерастворимости в гексане из смеси выделен **III**, т. пл. 210,5—212° (из хлф.-гексана). 4,66 *г* смеси МК **III** и **III** подвергали гидрогенолизу (15 *г* скелетного Ni в 200 *мл* спирта, 3 часа кипячения). После обработки продукта р-ции хлоргидратом семикарбазида (**VII**) получили смесь не растворимого в кипящем CH_3OH 1,88 *г* ДСК **III** и 3,02 *г* семикарбазона (СК) **V**, т. пл. 172—173°, выход 90% на МК **III**. При гидрогенолизе 0,73 *г* БК **III** (6 *г* Ni в 75 *мл* спирта) получили циклогексадекан, выход 0,17 *г*, т. пл. 60—60,2°; СК **V** при гидролизе (водн. р-ром $(COOH)_2$) дал **V**, выход 72%, т. пл. 59,5—60,2°, ИК-спектр $\lambda_{макс}$ 5,87, 3,4, 6,9, 7,2 μ. Р-р 1,03 моля **II** в 600 *мл* C_6H_6 прибавляли 3 часа к кипящему р-ру 1 *л* $(C_2H_5)_3N$ в 7 *л* C_6H_6 и получили **IV**, выход 23,8%, т. пл. 93—95° (из гексана). **IV** аналогично предыдущему превращен в смесь МК **IV**, БК **IV** и непрореагировавшего **IV**, из которой выделен БК **IV**, т. пл. 191,2—193,5° (из хлф.-гексана). БК **IV** при гидрогенолизе дал циклооктадекан, выход 66,6%, т. пл. 70—71°. Из смеси **IV** и МК **IV** (0,94 *г*) после гидрогенолиза и обработки **VII** получены ДСК **IV** (0,78 *г*), т. пл. 205—220° и СК **VI** (0,56 *г*), т. пл. 180—181° (из CH_3OH), выход на МК **IV** 80%. При гидролизе СК **VI** (0,20 *г*) дал **VI** (0,09 *г*), т. пл. 68—70° (после возгонки). Я. Э.

19197. Синтез 3-(*п*-метоксифенил)-трополона. Нодзоэ, Сэто, Икэми, Сато, Ватанабэ (Synthesis of 3-(p-methoxyphenyl)-tropolone. Nozoe Tetsuo, Seto Shûichi, Ikemi Toshiaki, Satô Teruko, Watanabe Kôsuke) 東北大學理科報告, Тохоку дайгаку рика хококу, Sci Repts Tohoku Univ., 1954, Ser. 1, **38**, № 2, 130—140 (англ.)

С целью фармакологич. испытаний синтезирован 3-(*п*-метоксифенил)-трополон (**I**). Р-цией метилового эфира трополона (**II**) с *п*-$CH_3OC_6H_4MgBr$, или трополона (**III**) с *п*-$CH_3OC_6H_4Li$ получен 2-(*п*-метоксифенил)-тропон (**IV**); строение **IV** основано на наблюдении, что C_6H_5-группа обычно замещает положение 2 трополонового цикла, пара-положение CH_3O-группы подтверждено превращением **IV** при кипячении со спирт. р-ром NaOH в 4'-метоксидифенилкарбоновую-2 к-ту (**V**), декарбоксилированную в 4-метоксидифенил (**VI**). При р-ции **IV** с NH_2OH в жидком NH_3 или с $N_2H_4 \cdot H_2O$ в спирте получен 2-амино-7-(*п*-метоксифенил)-тропон (**VII**), образующийся также с незначительным выходом при получении оксима **IV**, действием NH_2OH в пиридине. Длительным кипячением **VII** со спирт. р-рами щелочей получен **I**, который дает красное окрашивание с $FeCl_3$; легко сочетается с солями диазония, образуя 5-фенилазо-(**VIII**) и 5-(*п*-толилазо)-(**IX**) 3-(*п*-метоксифенил)-трополоны; при р-ции **I** с CH_2N_2 образуются 2-метокси-7-(*п*-метоксифенил)-тропон (**X**), т. пл. 111—112,5° (из бзл.), и в-во неустановленного строения, т. пл. 132° (из бзл.-эф.). Действием жидкого NH_3 **X** превращается в **VII**, чем подтверждается его строение; с $N_2H_4 \cdot H_2O$ **X** дает 2-гидразино-7-(*п*-метоксифенил)-тропон (**XI**); р-цией **I** с $NaNO_2$ получено нитрозосоединение, которому по аналогии с таким же соединением трополона (см. Nosoe T., Seto S., Proc. Japan Acad., 1951, **27**, 188) приписано строение 5-нитрозо-3-(*п*-метоксифенил)-трополона (**XII**). Каталитич. восстановлением **XII** получено 5-аминопроизводное (**XIII**). К 25 *мл* охлаждаемого эфирного р-ра *п*-$CH_3OC_6H_4MgBr$ (из 0,074 моля *п*-$CH_3OC_6H_4Br$ и 0,74 *г-атома* Mg) постепенно приливают р-р 0,037 моля **II** в 5 *мл* свободного от тиофена C_6H_6, кипятят 2 часа, размешивают 30 мин. при 20°, разлагают комплекс 10%-ной H_2SO_4, извлекают C_6H_6, в бензольный р-р пропускают HCl, осадок разлагают водой, извлекают C_6H_6, отгоняют р-ритель, к остатку добавляют немного эфира и получают **IV**, выход 50—60%, т. кип. 174—177°/2 *мм*, т. пл. 58—59°; хлоргидрат, т. пл. 96,5—98° (из сп.); пикрат, т. пл. 116—117° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 167—167,5° (из сп.); оксим, т. пл. 160—160,5° (из сп.). К 35 *мл* эфирного р-ра *п*-$CH_3OC_6H_4Li$ (из 0,061 моля *п*-$CH_3OC_6H_4Br$ и 0,122 *г-атома* Li) постепенно приливают в токе N_2 р-р 0,0122 моля **II** в 40 *мл* эфира, размешивают 30 мин. при 20°, кипятят 2 часа, выливают в 50 *мл* 3 н. H_2SO_4, извлекают эфиром, пропускают в р-р HCl и получают **IV**, выход 0,52 *г*. Смесь 0,2 *г* **IV** с 4 *мл* 5%-ного спирт. р-ра KOH оставляют на 16 час., кипятят 1 час, отгоняют спирт, остаток растворяют в воде, извлекают C_6H_6, подкисляют 6 н. HCl и извлекают бензолом **V**, выход 0,07 *г*, т. пл. 142—143° (из водн. сп.). Смесь **V** с CaO и порошком Cu нагревают 1 час при 150—160°, продукт возгоняют и получают **VI**, т. пл. 89°. К смеси 0,0032 моля **IV** и 0,0096 моля $NH_2OH \cdot HCl$ добавляют 10 *мл* жидкого NH_3, оставляют на 20 час. при 20°, отгоняют NH_3 при 20°, продукт извлекают CH_3OH, отгоняют р-ритель и получают **VII**, выход 83%, т. пл. 154,5—155° (из CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 147—148°, ацетильное производное, т. пл. 137,5—138° (из сп.), бензоильное производное, т. пл. 163° (из бзл.). Смесь 4 *г* **IV**, 10 *мл* спирта и 8 *мл* 80%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ кипятят 10 мин., отгоняют половину р-рителя и получают **VII**, выход 95%. К р-ру 1,3 *г* **VII** в 30 *мл* спирта добавляют 13 *мл* 2 н. NaOH (или KOH), смесь кипятят 30—35 час., отгоняют спирт, остаток подкисляют разб. HCl и извлекают бензолом **I**, выход 78,5%, т. пл. 98—98,5° (из сп. или эф.). К эфирному р-ру **I** постепенно приливают р-р $CuSO_4$ и получают комплексную Cu-соль, т. пл. 298° (разл.; из пиридина), аналогично из **I** и $Fe_2(SO_4)_3$ получают комплексную Fe-соль, т. пл. ~170° (из $CHCl_3$). К р-ру 0,05 *г* **I** в 1 *мл* 2 н. KOH приливают при 0° эквимолярное кол-во $C_6H_5N_2Cl$ и получают **VIII**, выход 0,06 *г*, т. пл. 182—183° (из бзл. или сп.). Аналогично получают **IX**, выход 86%, т. пл. 178° (из сп.). Р-р 0,03 *г* **X** в жидком NH_3 оставляют на 16 час. при 20°, отгоняют NH_3 и получают **VII**, выход 0,02 *г*. К р-ру 0,05 *г* **X** в CH_3OH добавляют 1 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$, оставляют на 10 мин. и отделяют **XI**, т. пл. 138—138,5° (из CH_3OH). К охлаждаемому р-ру 0,2 *г* **I** в 2 *мл* CH_3COOH приливают р-р 0,11 *г* $NaNO_2$ в 2 *мл* воды, размешивают 1 час и отделяют **XII**, выход 86%, т. пл. 162—163° (разл.; из CH_3OH). 0,19 *г* **XII** в 60 *мл* CH_3OH восстанавливают в присутствии Pt (из PtO_2), продукт возгоняют при 120°/5 *мм* и получают **XIII**, выход почти колич., т. пл. 152—153° (из CH_3OH), ацетильное производное, т. пл. 211—212° (разл.; из эф.). Приведены кривые УФ-спектров **I**, **IV**, 2-фенилтропона, **VII**, **X** и **XIII** и кривая ИК-спектра **I**. Д. В.

19198. Участие гидрохинона в реакции Дильса — Альдера. Куксон, Уориар (The participation of hydroquinone in the Diels — Alder) reaction. Cookson R. C., Wariyar N. S.), Chemistry and Industry, 1955, № 29, 915 (англ.)

Установлено, что гидрохинон с малеиновым ангидридом при 190° дает аддукт (**I**), т. пл. 270—272° (разл.). При кристаллизации **I** из воды образуется соответствующая двуосновная к-та, т. пл. 273—275° (разл.), даю-

щая с CH_2N_2 диметиловый эфир, т. пл. 181—182°. Структура I доказана восстановлением по Кижнеру — Вольфу в *транс*-бицикло-[2,2,2]-октандикарбоновую-1,2 к-ту, т. пл. 243°. Описанная р-ция является первым примером 1,4-присоединения диенофила к моноциклич. производному C_6H_6. О. О.

19199. Исследование в области стереохимии циклических соединений. Сообщение 6. Лактонизация *цис*- и *транс*-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот. Назаров И. Н., Кучеров В. Ф., Андреев В. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 2, 289—297

Изучена лактонизация Δ^4-окталиндикарбоновых-1,2 к-т. При обработке *анти-цис*-1-метил-Δ^4-окталиндикарбоновой-1,2 к-ты (I) лед. CH_3COOH, насыщ. HCl (газ), образуется δ-лактодекалинкарбоновая-1 к-та (II), полученная также частичным гидролизом ангидрида I (III). II с CH_2N_2 II дает метиловый эфир (IV), который получают и при частичном гидролизе диметилового эфира I (V) или диметилового эфира *цис*-1-метил-Δ^9-окталиндикарбоновой-1,2 к-ты (VI). При обработке IV CH_3ONa или KOH возвращается II. Эти превращения доказывают, что в образовании лактона принимает участие COOH-группа у $C_{(2)}$. *Анти транс*-1-метил-Δ^4-окталиндикарбоновая-1,2 к-та (VII) легко переходит в соответствующий δ-лактон (VIII), в то время как *транс*-1-метил-Δ^9-окталиндикарбоновая-1,2 к-та в тех же условиях не меняется. Следовательно, в лактонизации принимает участие $C_{(10)}$ и перемещения Δ^4-двойной связи в положение Δ^9 не происходит. Кипячение II с $(CH_3CO)_2O$ приводит к ангидриду II (IX). Р-цией II с $(COCl)_2$ или CH_3COCl приготовляют хлорангидрид II (X), наряду с в-вом (XI), т. пл. 77°, являющимся, повидимому, γ-лактоном. При хранении или обработке HCl XI перегруппировывается в II. Изучены аналогичные превращения *анти-цис*-2-метил-Δ^4-окталиндикарбоновой-1,2 к-ты (XII) и ее δ-лактона (XIII). Изомеризацией метилового эфира XIII получают *син*-2-метил-δ-лактодекалинкарбоновую-1 к-ту (XIV). Показано, что *транс*-2-метил-Δ^9-окталиндикарбоновая к-та, ее Δ^4-изомер и *син-транс*-1-метил-Δ^4-окталиндикарбоновая к-та не способны к лактонизации. Дается объяснение этим фактам на основании рассмотрения молекулярных моделей этих в-в. Р-р 10 *г* I в 100 *мл* лед. CH_3COOH, насыщ. HCl, нагревают при 60° 1,5 часа, выделяют 8,2 *г* II, т. пл. 197—197,5° (из воды). При нагревании (60°, 1 час) 5 *мл* лед. CH_3COOH и 1 *мл* конц. HCl (к-та) III (0,5 *г*) получают 0,25 *г* II. Аналогично из 0,8 *г* V получают II, выход 0,4 *г*. При проведении последней р-ции при 20° (12 час.) из 0,5 *г* V синтезируют 0,35 *г* IV, т. пл. 100—101° (из абс. эф.). Частичным омылением 1 *г* VI приготовляют 0,45 *г* IV. Омыление IV KOH или CH_3ONa приводит к II. 2 *г* II кипятят (1 час) с 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выделяют 1,2 *г* IX т. пл. 174—175° (из бзл.-петр. эф.). Омылением IX 3%-ным р-ром NaOH получают II. 1,5 *г* II кипятят (1 час) с 15 *мл* CH_3COCl, продукт р-ции промывают петр. эфиром и получают 0,6 *г* X, т. пл. 139—140° (из эф.). Из маточного р-ра выделяют 160 *мг* XI, т. пл. 76,5—77° (из эф.). Взаимодействием 0,5 *г* III с 0,5 *мл* $(COCl)_2$ (50°, 2,5 часа) в C_6H_6 синтезируют X, выход 0,5 *г*. 1 *г* XII лактонизуют аналогично I в XIII, выход 0,75 *г*, т. пл. 216—216,5° (из воды); метиловый эфир, т. пл. 123—124° (из эф.). Аналогично 1 *г* VII дает 0,82 *г* VIII, т. пл. 171—172° (из воды); метиловый эфир, т. пл. 64,5—65,5° (из петр. эф.). Обработка 0,15 *г* XIII $(COCl)_2$ в C_6H_6 приводит к 0,17 *г* хлорангидрида XIII, т. пл. 118—119° (из эф). 0,47 *г* метилового эфира XIII кипятят (15 час.) с р-ром 1,2 *г* Na в 35 *мл* абс. CH_3OH; после отгонки р-рителя и прибавления воды (10 *мл*) кипятят еще 5 час., подкисляют и получают 0,25 *г* XIV, т. пл. 169—170° (из бзл.). Сообщение 5 см. РЖХим, 1955, 40080. Г. С.

19200. Исследования каталитической дегидрогенизации. Часть VI. Сен-Гупта, Четтерджи (Studies in catalytic dehydrogenation. Part VI. Sen Gupta Suresh Chandra, Chatterjee Dhirendra Nath), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 1, 13—16 (англ.)

Проведены дальнейшие исследования по синтезу и дегидрогенизации на Pt/C спироцикланов на примере 1,2,3,4-тетрагидронафталин-2,2-спиро-(2′-изопропилциклопентана) (I). Синтез I осуществлен через ряд промежуточных продуктов, начиная с 2-изопропилциклопентанона (II). К 16 *г* порошкового K в 400 *мл* C_6H_6 прилили при охлаждении 62 *г* 2-карбэтоксициклопентанона и через 12 час.— 45 *мл* *изо*-C_3H_7J, нагревали 36 час. на водяной бане и разлагали водой со льдом, перегонкой получили 58 *г* кетоэфира, т. кип. 95—97°/2 *мм*, из которого кипячением 24 часа с 500 *мл* HCl (к-ты) (1 : 1) и извлечением эфиром выделили II, выход 30 *г*, т. кип. 172—174°; семикарбазон, т. пл. 193° (из сп.). Из 30 *г* II, 27 *г* этилцианоацетата, 29 *мл* CH_3COOH, 9,2 *г* CH_3COONH_4 в 120 *мл* C_6H_6 нагреванием 6 час. при 130—140° и 12 час. при 140—150° получили этил-2-изопропилциклопентилиденцианоацетат (III), выход 42 *г*, т. кип. 120—122°/3 *мм*. К р-ру 42 *г* III в 220 *мл* спирта добавили 30 *г* KCN в 62 *мл* воды, через неделю спирт отогнали, кипятили 42 часа с 500 *мл* конц. HCl и экстракцией горячим р-ром соды и осаждением HCl (к-той) получили 1-карбокси-2-изопропилциклопентилуксусную-1 к-ту (IV), выход 26 *г*, т. пл. 164—165°. Из к-ты IV нагреванием (6 час.) с уксусным ангидридом получили ангидрид IV, т. кип. 135—136°/3 *мм*; аниловая к-та, т. пл. 147° (из сп.). К р-ру 20 *г* ангидрида IV в 60 *мл* сухого C_6H_6 добавили при охлаждении льдом 28 *г* $AlCl_3$, через 12 час. нагрели (3 часа) при 60—70° и разложили льдом с HCl (к-той). После отгонки р-рителя с паром продукт очищен растворением в соде, выделением конц. HCl (к-той); получено 12 *г* (V) т. пл. 115° (из смеси бзл.-гексана), семикарбазон, т. пл. 172—173° (разл.; из сп.). Из 8 *г* V путем кипячения 24 часа с 32 *г* амальгамированного Zn и 32 *мл* конц. HCl, извлечения эфиром, растворения в горячем р-ре соды и осаждения конц. HCl и перегонки получили с выходом 5 *г* α,α-(2′-изопропилциклопентан)-γ-фенилмасляную к-ту (VI), т. кип. 180—185°/3 *мм*. Нагреванием 6 *г* VI с 18 *мл* конц. H_2SO_4 и 6 *мл* воды на водяной бане (1,5 часа), разложением льдом и извлечением эфиром получено 3,5 *г* 1-кето-1,2,3,4-тетрагидронафталин-2,2-спиро-(2′-изопропилциклопентана) (VII), т. кип. 170—172°/6 *мм*. Кипячением 3 *г* VII (24 часа) с 15 *г* амальгамированного Zn и 15 *мл* конц. HCl [добавляя по 6 *мл* HCl (к-ты) через каждые 6 час.], извлечением эфиром и перегонкой получили 2 *г* I, т. кип. 152—155°/5 *мм*. Дегидрогенизацию I (3 *г*) проводили с 0,3 *г* Pt/C нагреванием 6 час. при 290—300° с последующим подъемом т-ры в течение 6 час. до 330°. Продукт (1,5 *г*), извлеченный смесью эфира и C_6H_6 и перегнанный над Na в вакууме, нагревали со спирт. р-ром пикриновой к-ты; полученный пикрат, т. пл. 227° (из абс. сп.) разлагали водн. NH_3,

выделен 1-метилпирен (VIII), т. пл. 147° (из CH_3OH); тринитробензолат, т. пл. 246—247° (из сп.). Образование VIII объяснено предположением, что циклопентановое кольцо в I разрывается вблизи изопропильной группы с промежуточным образованием частично гидрированного 4-изопропилфенантрена. Часть V см. РЖХим, 1956, 6744. И. Б.

19201. Алкилирование хлорбензола этиленом в присутствии серной кислоты и алюмосиликатов. Мамедалиев Ю. Г., Велиев Ш. В., Уч. зап. Азерб. ун-та, 1955, № 4, 7—10 (рез. азерб.)

Установлено, что C_6H_5Cl (I) алкилируется этиленом (II) в присутствии H_2SO_4 и синтетич. алюмосиликатов с образованием этилхлорбензола (III). В смесь I и 95—98%-ной H_2SO_4 при 10° в течение 3 час. пропускали ток II. Объемное отношение смеси I и II к H_2SO_4 равно 1 : 1 (молярное отношение I : II = 1 : 1), выход III 3,7—4,4%, т. кип. 180—183°, n_D^{20} 1,5196, d_4^{20} 1,0407. Добавление к к-те Hg_2SO_4 повышает выход III; оптимальные условия: 2% Hg_2SO_4, отношение I : II = 3 : 1, выход III 9,1%. Наибольший выход III (19,5%) — при кол-ве Hg_2SO_4, равном 10%. Ag_2SO_4 не повышает выхода. При алкилировании над алюмосиликатом, приготовленным из Na_2SiO_3 и калийалюминиевых квасцов (смесь I и II под давлением подается в реактор), исследовано влияние давления, т-ры, скорости подачи смеси I и II, отношения I и II. Наибольший выход III (46%) получен при 40 *am*, 350°, отношении I : II = = 4 : 1 и скорости 0,3 объема смеси на объем катализатора в 1 час. См. также РЖХим, 1955, 3711. Я. Г.

19202. Конденсация бензола с некоторыми симметричными хлорэфирами. Разуваев Г. А., Этлис В. С., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 9, 1711—1713

Исследованы р-ции конденсации C_6H_6 (I) с α,α'-дихлорэтиловым (II), β,β'-дихлорэтиловым (III) и α,α'-дихлорметиловым (IV) эфирами при применении большого избытка I. Приводятся условия конденсации (перечисляются хлорэфир, кол-ва в *г* I, хлорэфира, $AlCl_3$, т-ра в °C, продолжительность в мин., продукт р-ции, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C): II, 150, 6, 10, 78, 80, несимметричный дифенилэтан, 46, 129/8, —; III, 400, 12, 50, 78, 90, дибензил, 60, 137/10, 49,5; IV, 300, 10, 20, 18—20, 100, дифенилметан (V), 81,5, 130/12, 24,6. Конденсацию вели прибавлением р-ра хлорэфира в I к сильно перемешиваемой суспензии $AlCl_3$ в I. После р-ции смесь обрабатывали подкисленной HCl водой, промывали углеводородный слой, сушили и разгоняли. Предполагается, что р-ции протекают через промежуточное образование простых эфиров, так как поставленный опыт в аналогичных условиях с дибензиловым эфиром показал, что образуется V с высоким выходом. В. Э.

19203. Синтез и превращение этиленовых α-гликолей. IV. 2,4-Дифенилбутен-3-диол-1,2. Челпанова Л. Ф., Кормер В. А., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 8, 1513—1516

Ранее было найдено (РЖХим, 1954, 49663), что двутретичные α-гликоли этиленового ряда под влиянием спирт. H_2SO_4 претерпевают пинаколиновую перегруппировку. Для выяснения поведения в аналогичных условиях первично-третичных α-гликолей 18 *г* 2,4-дифенилбутен-3-диола-1,2 (I), т. пл. 52—53°, полученного гидрированием соответствующего ацетиленового гликоля, нагревали 3 часа при 50° с 14%-ной спирт. H_2SO_4. В результате дегидратации I получен α,γ-дифенилкротоновый альдегид (II), выход 30%, т. кип. 191—192°/10 *мм*. Из II с 2,4-динитрофенилгидразином получен 1-(2',4'-динитрофенил)-4-фенил-5-бензилпиразолин, т. пл. 52—54°. При окислении II 2%-ным $KMnO_4$ получены фенилуксусная и бензоилмуравьиная к-ты; при стоянии (2 месяца) II превращается в α,β-дифенилкротоновую к-ту. Оставшаяся от перегонки II твердая коричневая масса представляет собой димер II (не содержит OH- и C=O-групп и не окисляется $KMnO_4$); II не дает экзальтации молекулярной рефракции. Приведена кривая УФ-спектра II. Сообщение III См. РЖХим, 1955, 5569. А. Б.

19204. Исследование превращений первично-третичных гликолей ацетиленового ряда. I. Превращения фенил-фенилацетиленил-этиленгликоля (2,4-дифенилбутин-3-диола-1,2). Павлова Л. А., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 8, 1521—1526

На примере 2,4-дифенилбутин-3-диола-1,2 (I) изучалось влияние H-атомов, связанных с первым гидроксилированным C-атомом, на характер перегруппировки первично-третичных гликолей. При действии спирт. р-ра сулемы на I получен 2,4-дифенилфуран (II), что может быть объяснено либо превращением через стадию ацетилен-алленовой перегруппировки, предложенной ранее для вторично-третичного гликоля (Венус-Данилова Э. Д., Альбицкая В. М., Ж. общ. химии, 1952, 22, 806, 1568), либо дегидратацией первоначально образующегося 2,4-дифенил-4-оксидигидрофурана-4,5. Действием спирт. р-ра H_2SO_4 на I получен в качестве главного продукта 2-этокси-2,4-дифенилбутин-3-ол-1 (III) наряду с небольшим кол-вом II. Строение III подтверждено окислением его водн. $KMnO_4$ до бензойной и α-этокси-α-фенилуксусной к-т. Смесь 5 *г* I (полученного из бензоилкарбинола и фенилацетилена по методу Иоцича с выходом 65%, т. пл. 106—107° (из эф.+ петр. эф.) и 5,6 *г* сулемы в 65 *мл* спирта кипятят 1 час, охлаждением выделяют II, выход 65%, т. пл. 109—110° (из сп.). Из 1,8 *г* I, 0,5 *г* сулемы в 20 *мл* спирта в тех же условиях получают 45% II. 11 *г* I в 100 *мл* 12%-ного р-ра H_2SO_4 в спирте нагревают 2 часа при 40—45°, разбавляют водой, извлекают эфиром III, выход 53,6% т. кип. 180—182°/1 *мм*, т. пл. 69—70° (из петр. эф.), Из маточного р-ра выделено 14,5% II. А. Б.

19205. Превращение ацетиленовых γ-гликолей. V. Изомеризация несимм. диметил-ди-*n*-толилбутиндиола (2-метил-5,5-ди-*n*-толилпентин-3-диол-2,5). Венус-Данилова Э. Д., Принцева З. В., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 8, 1516—1521

Синтезирован 2-метил-5,5-ди-*n*-толилпентин-3-диол-2,5 (I) и изучены его превращения. При действии 7,5%-ного спирт. р-ра H_2SO_4 I изомеризуется в 2-метил-5,5-ди-*n*-толилпентен-4-ол-2-он-3 (II) и 2,2-диметил-5,5-ди-*n*-толилтетрагидрофуранон-3 (III). Последний образуется также при действии 18%-ного спирт. р-ра H_2SO_4 на I (выход 84%) и II (выход 60%). К продукту взаимодействия 17,5 *г* диметилацетиленилкарбинола с C_2H_5MgBr в эфире прилили 43 *г* ди-*n*-толилкетона, нагревали 70 час. при 60—70°, получили I, выход 70%, т. пл. 115—116° (из бзн.). Из 10 *г* I действием 80 *мл* 7,5%-ного спирт. р-ра H_2SO_4 (6 час., 35°) получили II, выход 48%, т. пл. 127° (из бзн.), 2,4-динитрофенилгидразон (ДФГ), т. пл. 191—192° (из сп.), и III с выходом 30%, т. пл. 65—66° (из сп.); ДФГ, т. пл. 193—194° (из сп.+ этилацетат); семикарбазон, т. пл. 288° (разл.; из сп.). Строение II доказано озонированием (выделены α-оксиизомасляная к-та и ди-*n*-толилкетон). II не гидрируется в присутствии Pt или Pd. Ацилированием II посредством $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa по-

лучили 2-метил-5,5-ди-*n*-толил-2-ацетоксипентен-4-он-3 (**IV**), т. пл. 90—94°. **IV** при гидрировании с Pt в $CH_3COOC_2H_5$ образует 2-метил-5,5-ди-*n*-толил-2-ацетоксипентанон-3 (**V**), выход 66,7%, т. пл. 97—98° (из сп.). Из **V** при гидролизе спирт. KOH получили 2-метил-5,5-ди-*n*-толилпентанол-2-он-3, выход 83%, т. пл. 62°; семикарбазон, т. пл. 115° (из сп.); ДФГ, т. пл. 146° (из сп. + этилацетат). Приведены УФ-спектры **II** и **III**. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 16302. И. Л.

19206. Алкилирование ацетиленом фенола в водном растворе. Вайсер В. Л., Докл. АН СССР, 1955, **103,** № 5, 839—841

Алкилирование фенола (**I**) в водн. р-ре посредством C_2H_2 в присутствии катализатора ($H_3PO_4 \cdot BF_3 +$ 2 *г* HgO) протекает через промежуточный продукт, винилфенол (**II**), который, реагируя далее еще с молекулой **I**, дает несимметричный диоксифенилэтан $CH_3CH(C_6H_4OH)_2$ (**III**), т. пл. 122,5°, или, полимеризуясь, дает полимералкилат $(CH_2CHC_6H_4OH)_x$ (**IV**). Для алкилирования берут 50 *г* **I** в 50 или 100 *мл* воды. Увеличение соотношения катализатора к воде с 1/5 до 2/5 увеличивает выход **III** и **IV** в 2—2,5 раза, дальнейшее увеличение конц-ии катализатора уменьшает выходы. Оптимальная т-ра р-ции 65°; ниже ее выход **III** и **IV** падает, выше 65° падает выход **IV**. Выход **III** практически не зависит от продолжительности р-ции; максим. выход **IV** соответствует продолжительности в 2 часа. При конц-ии катализатора 1/5 выходы в водн. р-ре меньше, чем в спирт.; при конц-ии 2/5 выход **III** в водн. р-ре в 1,5 раза больше, чем в спиртовом. При 65° выходы **III** и **IV** в водн. и спирт. р-рах одинаковы, при низких т-рах выходы в водн. р-рах в 3—4 раза меньше, чем в спиртовых. При т-ре, превышающей 65°, выход **III** одинаков в обеих средах, а выход **IV** уменьшается в водн. р-ре сравнительно со спиртовым. **II** в продукте р-ции не обнаружен. 10 *г* **III**, 6 *г* KOH, 50 *мл* CH_3OH и 14 *г* CH_3J кипятят 6 час., получают диметиловый эфир **III**, т. пл. 60°. Б. М.

19207. Окисление полифенолов в аммиачной среде. Брюссе, Шарпен (Oxydation des polyphénols en milieu ammoniacal. Brusset Henry, Charpin Pierrette, m-me), C. r. Acad. sci., 1955, **240,** № 24, 2315—2317 (франц.)

Проведено окисление полифенолов [пирокатехина, гидрохинона (**I**), пирогаллола (**II**) и резорцина (**III**)] персульфатом в аммиачной среде двумя методами (C. r. Acad. sci., 1950, **230,** 1860) и получены гуминовые к-ты, содержащие N. Наибольшее кол-во N содержит гуминовая к-та, полученная из **II**, наименьшее — продукт окисления **III**. Установлено также, что гуминовая к-та, полученная окислением **I** в р-ре NaOH и растворенная затем в 2 н. р-ре NH_4OH, приобретает N. Н. Г.

19208. О превращении β-бромэтилфенилового эфира в присутствии хлористого цинка и смеси хлористого цинка и хлористого алюминия. Караулова Е. Н., Гальперн Г. Д., Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1955, № 5, 949—950

Показано, что при нагревании β-бромэтилфенилового эфира (**I**) и β-оксифенилэтилового эфира (**II**) с $ZnCl_2$ и $AlCl_3$ образуется фенол (**III**), а не кумаран (**IV**), как предполагалось ранее (Rindfuß, J. Amer. Chem. Soc., 1919, **41,** 665). Физ.-хим. константы неочищ. **III** и **IV** очень близки, оба дают фиолетовое окрашивание с $FeCl_3$ в присутствии H_2SO_4. 76,6 *г* **I** и 8 *г* плавленого $ZnCl_2$ кипятят 2 часа (220—200°) и фракционированием в вакууме выделяют **III**, выход 7,87 *г*, т. кип. 181—185°, т. пл. 39°, $n_D^{22,5}$ 1,542; дибромэтан, выход 10,51 *г*, т. кип. 129—134°, $n_D^{20,8}$ 1,5378, и 17,5 *г* неизмененного **I**. Аналогичные результаты получены при взаимодействии **I** или **II** со смесью $ZnCl_2$ и $AlCl_3$, а также **II** с $ZnCl_2$, P_2O_5. При кипячении 5 час. образуется полимер винилфенилового эфира. Н. Ш.

19209. Получение ароматических альдегидов при помощи четырехокиси азота. Филд, Гранди (The preparation of aromatic aldehydes by means of the dinitrogen tetroxide reagent. Field B. O., Grundy J.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1110—1112 (англ.)

Замещенные бензиловые спирты (**I**) превращаются в соответствующие альдегиды под действием р-ра N_2O_4. Предположено, что NO_2-радикал реагирует с CH_2-группой **I** и затем нитроспирт разлагается с образованием альдегида (**II**): $RC_6H_4CH_2OH$ **I** $\xrightarrow{+2NO_2} RC_6H_4CH(OH)NO_2 \xrightarrow{-HNO_2} RC_6H_4CHO$ **II**. N_2O_4 получают термич. разложением $Pb(NO_3)_2$ (Partington, Park, J. Chem. Soc., 1924, **125,** 74) и перегоняют над P_2O_5. 0,1 моля **I** растворяют в 2—3-кратном кол-ве по по объему сухого $CHCl_3$ или CCl_4, охлаждают до 0°, добавляют 0,13 моля р-ра N_2O_4 (1 *г* на 3 *мл* р-рителя), размешивают 15 мин. и выдерживают 12 час. при 20°, отгоняют в вакууме избыток р-рителя и N_2O_3, остаток растворяют в эфире и выделяют **II** обычным способом. Получены следующие **II** (приведены R, т. пл. в °С **II**, 2,4-динитрофенилгидразона, семикарбазона, *n*-нитрофенилгидразона): *o*-CH_3, 95, 193—194, —, —; *м*-CH_3, 98, 211—212, —, —; *n*-CH_3, 98, 233—234, —, —; *o*-Cl, 96, 208—209, —, —; *o*-Br, 94, —, 215—216, —; *o*-J, 94, —, 204—205, —; *м*-Br, 96, —, 204—205, —; *n*-Cl, 98, —, —, 218—219; *o*-OCH_3, 96, —, —, 204—205; *n*-OCH_3, 97, 254—255, —, —; *м*-NO_2, 98, 291—292, —, —; аналогично получен 1-нафтальдегид, т. пл. 91°, *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 234—235°. Производные **I** получают из хлорангидридов или метиловых эфиров соответствующих к-т восстановлением $LiAlH_4$ в эфире, полученный спирт перегоняют или перекристаллизовывают. Синтезированы следующие **I** (указаны R, выходы в % из хлорангидрида и из метилового эфира соответствующей к-ты): *o*-CH_3, 90, 97; *м*-CH_3, 92, 95; *n*-CH_3, 94, 98; *o*-Cl, 96, 98; *o*-Br, 95, 97; *o*-J, 90, 94; *м*-Br, 92, 95; *n*-Cl, 96, 98; *o*-OCH_3, 93, 98; *n*-OCH_3, 94, 98. Аналогично получен α-оксиметилнафталин с выходом 92 и 96%. 15,1 *г* *м*-нитробензальдегида смешивают с 30 *г* 35%-ного NaOH, энергично взбалтывают, пока т-ра не поднимется до 45°, затем разбавляют водой, извлекают эфиром *м*-нитробензиловый спирт, выход 3,2 *г*, т. пл. 26—27° (из сп.). Полученные спирты идентифицированы окислением $KMnO_4$ в соответствующие к-ты. А. Е.-С.

19210. Получение цикламенового альдегида и родственных соединений. Часть III. Синтез 2-оксо-3-метил-4-циклогексилбутана, 2-оксо-3-метил-4-(4-изопропилциклогексил)-бутана и 2-метил-5-изопропил-α-метилгидрокоричного альдегида. Синья (シクラメンアルデヒド及び關連物質の合成 (第3報) 2-Oxo-3-methyl-4-cyclohexylbutane, 2-Oxo-3-methyl-4-(4-isopropylcyclohexyl) butane 及び 2-Methyl-5-isopropyl-α-methylhydrocinnamaldehyde の合成. 新谷誠之.), **日本農藝化學會誌,** Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Soc. Japan, 1955, **29,** № 2, 98—100 (япон.; резюме англ.)

Гидрованием кетонов общей ф-лы *n*-$RC_6H_4CH_2CH(CH_3)COCH_3$ над скелетным Ni получили соответствующие спирты 4-$RC_6H_{10}CH_2CH(CH_3)CH(OH)CH_3$, где R = H (**I**) или *изо*-C_3H_7 (**II**), которые окислением CrO_3 превратили соответственно в 2-оксо-3-метил-4-циклогексилбутан (**III**), выход 83%, т. кип. 99—101°/13 *мм*, n_D^{20} 1,4560; семикарбазон, т. пл. 122°, и

XUM

2-оксо-3-метил-4-(4-изопропилциклогексил)-бутан (**IV**), выход 69%, т. кип. 112—114°/4 *мм*, d_4^{25} 0,89315, n_D^{20} 1,4610, n_D^{25} 1,4601; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 86°; семикарбазон, т. пл. 132°. Выход **I** 88,9%, т. кип. 112—115°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4662; ацетат, т. кип. 118—120°/16—17 *мм*, n_D^{20} 1,4517; выход **II** 87,5%, т. кип. 125°/4 *мм*, d_4^{26} 0,88811, n_D^{20} 1,4680, n_D^{26} 1,4687; ацетат, т. кип. 129—132°/7 *мм*, d_4^{24} 0,8991, n_D^{24} 1,4687. Хлорметилированием *n*-$(CH_3)_2CHC_6H_4CH_3$ посредством CH_2O + + HCl в присутствии $ZnCl_2$ получили R'Cl, где R' = 1-CH_3-5-$(CH_3)_2CHC_6H_3CH_2$, который конденсацией с $CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5$ и последующим расщеплением промежуточно образующегося R'C$(CH_3)(COCH_3)$-$COOC_2H_5$ посредством KOH перевели в R'CH(CH_3)-COCH, давшую с $SOCl_2$ R'CH(CH_3)COCl, при гидрировании которого над (Pd/$BaSO_4$, хинолин-S) получили 2-метил-5-изопропил-α-метилгидрокоричный альдегид (**V**), выход 41,8%, т. кип. 139—141°/12 *мм*, n_D^{25} 1,5053; семикарбазон, т. пл. 115°. Из **III**, **IV** и **V** только **IV** обладает характерным запахом, напоминающим запах ветиверового масла. Часть II см. РЖХим, 1956, 15999.

Д. К.

19211. Реакции броммагнийенолятов. IV. Диенолят 1,4-димезитоилбутана. Фьюсон, Хилл (Reactions of bromomagnesium enolates. IV. The bifunctional reagent derived from 1,4-dimesitoylbutane. Fuson Reynold C., Hill Robert W.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 10, 1575—1579 (англ.)

Изучены р-ции конденсации диброммагнийенолята 1,4-димезитоилбутана (**I**). При действии на **I** C_6H_5CHO получен 2,5-димезитоил-1,6-дифенилгександиол-1,6 (**II**). Последний дегидратацией превращен в 1,4-дибензаль-1,4-димезитоилбутан (**III**), а окислением CrO_3 в 1,4-димезитоил-1,4-дибензоилбутан (**IV**). При р-ции **I** с *n*-хлорбензальдегидом получен 2,5-димезитоил-1,6-ди-(*n*-хлорфенил)-гександиол-1,6 (**V**), который при дегидратации дал 1,4-ди-(*n*-хлорбензаль)-1,4-димезитоилбутан (**VI**). При карбоксилировании **I** образуется 2,5-димезитоиладипиновая к-та (**VII**). Р-ция **I** с фенилизоцианатом (**VIII**) привела к дианилиду **VII** (**IX**). Броммагнийенолят ацетомезитилена (**X**) образует с **VIII** два продукта: анилид мезитоилуксусной к-ты (**XI**) и дианилид мезитоилмалоновой к-ты (**XII**), образование которых находится в зависимости от кол-ва взятого в р-цию **VIII**. Конденсация **I** с бензилом привела к образованию 1,4-димезитоил-2,3-дифенилциклогександиола-2,3 (**XIII**) в двух стереоизомерных формах (**а** и **б**). Строение **XIIIб** установлено окислением иодной к-той до **IV**. Все р-ции проведены в токе азота. Р-р C_2H_5MgBr из 0,80 *г* Mg и C_2H_5Br в 100 *мл* эфира разбавляют 100 *мл* C_6H_6, добавляют р-р 3,0 *г* 1,4-димезитоилбутана (**XIV**) в 50 *мл* C_6H_6, кипятят 4 часа, получают **I**. К суспензии **I** добавляют р-р 4 *г* C_6H_5CHO в 25 *мл* C_6H_6, кипятят 5 час., получают **II**, выход 57%, т. пл. 116—117° (из эф.-петр. эф.). Смесь 0,3 *г* **II**, 10 *мл* спирта и 3 *мл* конц. HCl нагревают 1,5 часа, выделяют **III**, т. пл. 216—217° (из сп.-бзл.). **III** получен также при кипячении смеси 10 *г* **XIV**, 100 *мл* абс. спирта и 5 *г* KOH и последующим добавлением 10 *г* C_6H_5CHO, выход 42%. К р-ру 1,0 *г* **II** в 10 *мл* лед. CH_3COOH добавляют р-р 1,1 *г* CrO_3 в 10 *мл* лед. CH_3COOH и 3 *мл* воды, оставляют на 45 мин. при 20°, получают **IV**, светложелтые кристаллы, т. пл. 201—203° (из сп.). Аналогично **II**, при кипячении 5 час. **I** с *n*-хлорбензальдегидом, получен **V**, выход 58%, т. пл. 146—147° (из эф.-петр. эф.). Р-р **V** в спирт. HCl (к-те) кипятят 15 мин., получают **VI**, т. пл. 258—259° (из сп.-бзл.). В охлажд. суспензию **I** пропускают CO_2 при 2,8 *ат* и встряхивают, через 4 часа выливанием в ледяную HCl (к-ту) выделяют **VII**, т. пл. 115—118° (из эф.-петр. эф.). К охлажд. суспензии **I** (из 3 *г* **XIV**) добавляют 1,9 *мл* **VIII** в 30 *мл* C_6H_6, нагревают 5 час., получают **IX**, выход 12%. т. пл. 217—218° (из сп.-бзл.). Суспензию **X** в эфире (0,8 *г* Mg, C_2H_5Br, 2,8 *г* ацетомезитилена) нагревают 3 часа, охлаждают, добавляют 3,9 *мл* **VIII** в 30 *мл* C_6H_6, кипятят 12 час., получают **XII**, выход 21%, т. пл. 147—148° (из сп.-CH_3OH). Применение эквимолярных кол-в **VIII** дало **XI**, выход 57%, т. пл. 97—99° (из CH_3OH). К охлажд. суспензии **I** (из 3,0 *г* **XIV**) добавляют 1,80 *г* бензила в 30 *мл* C_6H_6, кипятят 5 час, получают 0,25 *г* **XIIIа**, выход 5%, т. пл. 211—213° (из сп.-бзл.). При р-ции 1 моля **I** и 2 молей бензила получен **XIIIб**, выход 37%, т. пл. 217—219°. Наряду с **XIIIа** и **XIIIб** получено ~0,5 *г* бензоина. К р-ру 0,25 *г* **XIIIб** в 25 *мл* диоксана добавляют р-р 0,20 *г* иодной к-ты в 10 *мл* диоксана и 3 *мл* воды, нагревают 5 час. при 65—75°, получают 0,15 *г* **IV**, выход 60%, бесцветные кристаллы, т. пл. 124—126° (из эф.-петр. эф) (ср. с **IV**, описанным выше). Сообщение III, см. РЖХим, 1954, 41139.

Д. С.

19212. Восстановление *цис*- и *транс*-дибензоилстильбенов. Луц, Бауэр, Луц, Гиллеспи (Hydride reductions of the *cis* and *trans*-dibenzoylstilbenes. Lutz Robert E., Bauer C. R., Lutz R. G., Gillespie J. S.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 2, 218—224 (англ.)

Показано, что восстановление *транс*-1,2-дибензоилстильбена (**I**) посредством избытка $LiAlH_4$ (3 моля) приводит к двум диастереоизомерам *транс*-1,2,3,4-тетрафенилбутен-2-диола-1,4 (**IIа** и **IIб**), строение которых доказано отсутствием C_6H_5CO (УФ-спектр) и CO-групп и наличия OH (ИК-спектр), а также окислением CrO_3 обратно в **I**. *Цис*-1,2-дибензоилстильбен (**III**) дает при этом только один *цис*-1,2,3,4-тетрафенилбутен-2-диол-1,4 (**IV**). При недостаточном кол-ве $LiAlH_4$ (0,6 моля) **III** превращается частично в **IV** (на 17%) и в тетрафенилфуран (**V**) (на 37%). **I** при этих условиях дает лишь 9% одного из изомеров **II**. При восстановлении **II** посредством $NaBH_4$ или Al $(OC_3H_7$-*изо*$)_3$ получен фуран. **I** при этом остается неизмененным. Рассматриваются возможные механизмы восстановления **I** и **III**. Найдено также, что восстановление *транс*-1,2-дибензоилдиметилэтилена (**VI**) $LiAlH_4$ дает смесь двух стереоизомеров *транс*-2,3-диметил-1,4-дифенилбутен-2-диолов-1,4 (**VIIа** и **VIIб**). *Цис*-1,2-дибензоилдиметилэтилен дает при этом с незначительным выходом 3,4-диметил-2,5-дифенилфуран. **I** получают кипячением (24 часа) суспензии **III** в 3%-ном спирт. р-ре KOH, выход 65%, т. пл. 232—235° (из CH_3COOH). При взаимодействии (20°, 1 час) 2 *г* **V** в 30 *мл* лед. CH_3COOH с смесью 4 *мл* конц. HNO_3 в 10 *мл* CH_3COOH с последующим нагреванием до 40° и разбавлением водой получают **III**, выход 86%, т. пл. 211—213° (из сп.-бзл.). 8 ммолей **III** добавляют к 26 ммолям $LiAlH_4$ в 300 *мл* эфира, кипятят 30 мин. разбавляют 40 *мл* воды и выделяют **IV**, выход 63%, т. пл. 143° (из 50%-ного сп.). Аналогично из **I** получен **IIа** (не растворим в эфире), выход 47%, т. пл. 291—293° (из ксилола-CH_3COOH). Из эфирного р-ра получен **IIб**, выход 25%, т. пл. 185° (из разб. сп.). Окисление **II** и **IV** CrO_3 в CH_3COOH при 50° приводит к **I** и **III**. Восстановление 2,7 ммоля **III** 20 ммолями Al$(OC_3H_7$-*изо*$)_3$ в 30 *мл* *изо*-C_3H_7OH при кипячении 110 час. приводит к **V**, выход 80%, При восстановлении 2,7 ммоля **III** 11 ммолями $NaBH_4$ в 60 *мл* CH_3OH при ~20°, выход **V** 68%. 7,2 *г* **VI** добавляют (аппарат Сокслета) 5 час. к эфирному р-ру 1,0 *г* $LiAlH_4$. После гидролиза получают **VIIа**, т. пл. 148—149° (из сп.). Из фильтрата получают **VIIб**, т. пл. 109—110°.

Н. К

19213. Действие алюмогидрида лития и фениллития на фенилированные халконы. Л у ц, Р и н к е р (The action of lithium aluminum hydride and phenyllithium on phenylated chalcones. L u t z R o b e r t E., R i n k e r E v e r e t t H., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 366—369 (англ.)

Продолжено исследование р-ций *цис-* и *транс*-α-фенилхалконов (**I**). (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ восстанавливает *транс*-**I** в *цис*-1,2,3-трифенилпропен-2-ол-1 (**II**) (*транс*-изомер по коричной системе) с почти колич. выходом, но ввиду стерич. препятствий не реагирует с *цис*-**I**. $LiAlH_4$ восстанавливает *цис-* и *транс*-**I** соответственно в *транс-* и *цис*-**II**. При окислении обоих **II** хромовой к-той образуется *транс*-**I**, что вызвано стереохимич. перегруппировкой до или в ходе окисления. Этим же объясняется метилирование обоих **II** в один *транс*-метиловый эфир (*цис*-1,2,3-трифенил-1-метоксипропен-2) (**III**) (Bergmann и др., J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 559). С помощью $LiAlH_4$ не удалось восстановить двойную связь **II**. *Цис*-α-фенилкоричная к-та (**IV**) и α,β-дифенилхалкон (**V**) при восстановлении $LiAlH_4$ также образуют ненасыщ. соединения: *цис*-α-фенилкоричный спирт (**VI**) и 1,2,3,3-тетрафенилпропен-2-ол-1 (**VII**). Авторы считают, что устойчивость фенилированной винильной группы в условиях восстановления обусловлено стерич. эффектом или резонансом. C_3H_5Li присоединяется к *транс*-**I** в положении 1,2 и 1,4 с образованием *цис*-1,1,2,3-тетрафенилпропен-2-ола-1 (**VIII**) и α,β,β-трифенилпропиофенона (**IX**) соответственно, а к *цис*-**I** только в положении 1,4 (ввиду значительных стерич. препятствий для 1,2-присоединения и несмотря на менее эффективную сопряженную систему у *цис*-**I**, чем у *транс*-**I**). Р-цией **V** с C_6H_5Li получают продукт 1,2-присоединения, 1,1,2,3,3-пентафенилпропен-2-ол-1 (**X**). Добавлением (30 мин.) 1 *г* $LiAlH_4$ в 30 *мл* эфира к 1 *г транс*-**I** в 70 *мл* эфира получили 94% *цис*-**II**, т. пл. 93° (из лигр.); *цис*-**I** в этих условиях дал 79% *транс*-**II**, т. пл. 100—101° (из лигр.). При окислении *цис-* и *транс*-**II** хромовой к-той в лед. CH_3COOH (5 мин., 20°) получен *транс*-**I**, выход 32 и 40% соответственно. Обработкой 1 *г цис-* или *транс*-**II** в 10 *мл* CH_3OH одной каплей конц. H_2SO_4 синтезировали **III**, выход 43 и 95% соответственно, т. пл. 93° (из лигр. 60—90°). Добавлением *цис*-**IV** или ее метилового эфира к эфирному р-ру $LiAlH_4$ получили **VI**, выход 66,5 или 72% соответственно, т. пл. 73—74° (из петр. эф., 30—60°). Аналогично из **V** синтезировали **VII**, выход 99%, т. пл. 93—103° (из лигр. 60—90°). Кипячением 1 час **VII** с 88%-ной HCOOH получено 67% 1,2,3-трифенилиндена, т. пл. 133—134°. К 0,041 моля C_6H_5Li (из 0,84 *г* Li и 6,4 *г* C_3H_5Br) в 100 *мл* эфира за 45 мин. добавили эфирный р-р 0,01 моля *транс*-**I** и получили 32% **IX**, т. пл. 180—181° (из сп.). Из спирт. маточного р-ра выделили 48% **VIII**, т. пл. 106—107° (из *н*-гексана). *Цис*-**I** образовал в этих условиях 67% **IX**. Дегидратацией **VIII** превращен в 1,2,3-трифенилинден, выход 99%. Взаимодействием **V** с C_6H_5Li синтезирован **X**, выход 67%, т. пл. 164—169° (из хлф.-лигр.); ацетат, т. пл. 217—218°. **V** получили по описанному методу (Kohler, Nygaard, Ber., 1930, **52**, 4128); при этом наряду с **V**, т. пл. 153° (использован технич. Br_2), образовался как побочный продукт 1-этокси-1,2,3-трифенилинден (**XI**), т. пл. 171—172°. Приведены УФ-спектры *цис*-**II**, **III**, **V**, **VI**, **VIII**, **X**, **XI** и ИК-спектры *цис*-**II**, **VI**, **VIII**, **X**. Е. З.

19214. Влияние конфигурации на реакционную способность халконов. Л у ц, У э й с с (The effect of configuration on the reactivity of the chalcone system. L u t z R o b e r t E., W e i s s J a m e s O.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1814—1818 (англ.)

В продолжение прошлой работы (см. реф. 19213) изучены р-ции *цис-* и *транс*-халконов (**I**). C_6H_5MgBr присоединяется к обоим **I** преимущественно в 1,4-положении с образованием $(C_3H_5)_2CHCH_2COC_6H_5$ (**II**). В случае *транс*-**I** образуется также продукт 1,2-присоединения $C_3H_5CH = CHC(OH)(C_6H_5)_2$ (**III**). C_6H_5Li образует с *цис-* и *транс*-**I**, в основном, соответственно **II** и **III**. *Цис-* и *транс*-**I** восстанавливаются (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ (**IV**) и $NaBH_4$ в *цис-* и *транс*-ненасыщ. спирты $C_6H_5CH = CH - CH(OH)C_6H_5$ (**V**). *Транс*-**I** восстанавливается быстрее, чем *цис*-**I**. С $LiAlH_4$ оба **I** также реагируют в 1,2-положении. *Транс*-бензальацетомезитилен (**VI**) устойчив по отношению к **IV** и $NaBH_4$, но восстанавливается $LiAlH_4$ в бензилацетомезитилен (**VII**). Полученные результаты авторы объясняют бóльшими стерич. препятствиями в р-циях *цис*-**I** по сравнению с *транс*-**I**, что в некоторой степени подтверждается УФ-спектрами. Меньшая скорость окисления *цис*-**I** H_2O_2 обусловлена стерич. препятствиями у β-C-атома и также заметным уменьшением винилкетонного сопряжения. Замедление 1,2-восстановления карбонильной группы (напр., получение **II** из *цис*-**I** и C_6H_5Li) вызвано прямыми стерич. препятствиями у карбонильного углерода. Для получения *цис*-**I** 100 *г транс*-**I** растворили в 4 *л* изооктана и 5 дней облучали прямыми солнечными лучами. После стояния (4—6 час., —20°) в массе бледножелтого *транс*-**I** появились кристаллы яркожелтого *цис*-**I**, р-р быстро декантировали, внесли затравку кристаллов *цис*-изомера и через 2—3 дня (—20°) вновь декантировали от выпавших 3—5 *г цис*-**I**, т. пл. 45—46°. Слитый р-р добавили к осадку от первой декантации и облучали его. Операция повторялась 3—4 раза. Приготовить *цис*-**I** в большем масштабе не удалось, поскольку с увеличением времени облучения усиливалось образование полимеров. Р-р C_6H_5MgBr обработали (—10°) эфирным р-ром *транс*-**I** (Kohler, J. Amer. Chem. Soc, 1907, **38**, 511), после гидролиза выделили 89% **II**, т. пл. 90,5—91,5°. В аналогичных условиях из *цис*-**I** получили 88,7% **II**. Установлено, что **I** полностью вступают в р-цию с большим избытком C_6H_5MgBr при —60° за 10 сек. Присоединение C_3H_5Li осуществили описанным методом (Michael, Saffer, J. Organ. Chem., 1943, **8**, 60), но с 4-кратным избытком реагента; из *транс*-**I** получили 79% **III**, т. пл. 111°, и 14% **II**, из *цис*-**I** — 89% **II** и, повидимому, **III** (7%). **I** восстанавливали с помощью **IV** по описанному способу (Truett, Moulton, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5913), после кипячения 2,5 часа из *транс*-**I** получили 94% *транс*-**V**, т. пл. 55—56°; из *цис*-**I** — 92,5% *цис*-**V**, n_D^{25} 1,6111. Полученный *цис*-**V** содержит примеси, что видно из УФ- и ИК-спектров (слабое поглощение в области 6 μ и 300 *м*μ). Для определения относительных скоростей восстановления **I** р-р 1 *г цис-* или *транс*-**I** в 12,5 *мл* изопропанола добавили к кипящему р-ру 5,5 *г* **IV**. После кипячения 30 мин. смесь вылили в воду, подщелочили и эфиром экстрагировали **V**, выход *цис*-**V** 31% и *транс*-**V** 97%. Кипячением 5 час. 10 *г транс*-**I**, 0,57 *г* $NaBH_4$ и 200 *мл* CH_3OH получили 78% *транс*-**V**, аналогично из *цис*-**I** получили 72% *цис*-**V**. *Транс-* и *цис*-**I** восстановили с помощью $LiAlH_4$ аналогично коричному альдегиду (Hochstein, Brown, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 3484), не применяя обратный порядок добавления; получено (—10°, 12 мин.) соответственно 88,3% *транс*-**V** и 95% *цис*-**V**. В таких же условиях из *транс*-**VI** получили 97% **VII**, n_D^{25} 1,5568. Р-цией **VII** с $LiAlH_4$ получен 1-мезитил-3-фенилпропанол-1, n_D^{25} 1,5625. Оба **I** с $NaHSO_3$ образовали (кипячение 10 час.) продукты присоединения с выходом 99%, из которых обработкой NaOH получили

XUM

транс-I. Сообщены предварительные данные о получении из *транс*-I и диазометана пиразолина, т. пл. 129—133°. *Цис*-I в этих условиях образует некристаллизующийся продукт. Приведены УФ-спектры *цис*- и *транс*-I, *цис*- и *транс*-V, VII и ИК-спектры *цис*- и *транс*-V, VII. Е. З.

19215. Получение 2,6-дихлорфенилуксусной кислоты. Хольмквист (The preparation of 2,6-dichlorophenylacetic acid. Holmquist Stig), Acta chem. scand., 1955, 9, № 6, 1012 (англ.)

Описано получение 2,6-дихлорфенилуксусной к-ты (I). 6,5 *г* 2,6-дихлорбензилхлорида, полученного хлорированием 2,6-дихлортолуола по описанному методу (Fierz-David H. E., Blangey L., Farbenchemie, Wien, 1943, 154), кипятят 5 час. с 2,7 *г* KCN в 30 *мл* спирта, р-ритель отгоняют, неочищ. нитрил гидролизуют кипячением ~12 час. с 1 н. NaOH, из водн. р-ра после промывания эфиром подкислением выделяют I, выход 60%, т. пл. 158—159°. Е. Ф.

19216. Ангидриды некоторых галоидфеноксиуксусных кислот. Сварнас, Говард (Some halophenoxyacetic anhydrides. Svarnas George, Howard William L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3924 (англ.)

Синтезированы ангидриды (АГ) 2,4-дихлорфеноксиуксусной (I — к-та), 4-фторфеноксиуксусной (II — к-та) и 2,4-дифторфеноксиуксусной к-т (III — к-та), обладающие гербицидными свойствами. АГ получены взаимодействием соответствующих Ag-солей (из Na-солей и $AgNO_3$ в воде) и хлорангидридов (ХА) к-т (1—3 дня кипячения в лигр.). Действием на ХА безводн. NH_3 в C_6H_6 получены соответствующие амиды к-т (АМ). Приведены АГ, выход, т. пл. в °С (из бзл.-лигр.); ХА, выход, т. кип. в °С/*мм*; АМ, выход, т. пл. в °С (из ацетона-бзл.): АГ **I**, 42,5, 76,5—77,5; АГ **II**, 47,5, 54,5—56; АГ **III**, 75, 73,5—74,5; ХА **II** 73,3, 106—107/9; ХА **III**, 69, 96/7; АМ **II**, 75,5, 109,5—110,5; АМ **III**, 83, 123,5—125. А. Б.

19217. Конденсация γ-валеролактона с толуолом по Фриделю — Крафтсу. Филлипс (The Friedel — Crafts condensation between γ-valerolactone and toluene. Phillips Donald D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3658—3659 (англ.)

Конденсация γ-валеролактона (I) с толуолом (II) в присутствии $AlCl_3$ дает γ-(*n*-толил)-валериановую к-ту (III). При избытке катализатора образуется также некоторое кол-во 4,7-диметилтетралона-1 (IV). Пара-положение заместителя в III (относительно CH_3) доказано окислением III в терефталевую к-ту и превращением III через IV и 1,6-диметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (V) в 1,6-диметилнафталин (VI). К 120 *мл* II и 0,4 моля I добавляют за 10 мин. 52,3 *г* $AlCl_3$, перемешивают 1 час при 90°, получают 65% III, т. кип. 133—134°/0,8 *мм*, n_D^{23} 1,5138. При т-ре р-ции 25° выход III 60%; применение двойного кол-ва $AlCl_3$ снижает выход III до 45, кроме того, при этом образуется 20% IV, т. кип. 106—108°/0,8 *мм*. III окисляют в щел. среде $KMnO_4$ и этерифицируют, получают диметиловый эфир терефталевой к-ты, выход 76%, т. пл. 137—138°. Перемешивают 2 час. при 100° 0,1 моля III и 200 *г* полифосфорной к-ты, через ~12 час. выливают в холодную воду и экстрагируют эфиром IV, выход 91%, т. кип. 106,5—108°/0,8 *мм*, n_D^{25} 1,5567, d_4^{20} 1,049, семикарбазон, т. пл. 193—195° (из сп.) 0,084 моля IV, 50 *мл* диэтиленгликоля, 10 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ кипятят 2,5 часа, добавляют 11 *г* 85%-ного KOH и нагревают 4 часа при 190°, получают V, выход 68%, т. кип. 108,5—110°/11 *мм*, n_D^{25} 1,5320, d_4^{20} 0,946. 0,2 моля V и 0,5 *г* 10%-ного Pd/C кипятят 3 часа при 250—270°; в спирт. р-ре получают пикрат VI, выход 63%, т. пл. 113—114°. Хроматографированием пикрата на Al_2O_3 получен VI, т. кип. 253—254°, n_D^{25} 1,6055; комплекс с 2,4,7-тринитрофлуореноном, т. пл. 138—140° (из CH_3COOH). Б. М.

19218. Нитрилы фенилмалеиновой и фенилфумаровой кислот. Новая реакция, наблюдавшаяся на активированной окиси алюминия. Хейн (Phenylmaleonitrile and phenylfumaronitrile. A new reaction observed on activated alumina. Hain D. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2797—2800 (англ.)

Смесь динитрила фенилмалеиновой к-ты (I) и динитрила фенилфумаровой к-ты (II) получена с 75—85%-ным выходом из α-цианфенилацетальдегида (III) при превращении его в циангидрин, ацетилировании циангидрина и последующем отщеплении CH_3COOH от ацетильного производного на колонке с Al_2O_3. Изомеры тщательно разделены перекристаллизацией, хроматографией на колонке с Al_2O_3 или перегонкой. 199 *г* III, 200 *мл* жидкой HCN и 2 *г* тонкоизмельченного KCN размешаны при 0° до растворения III, прибавлено 2 *мл* 100%-ной H_2SO_4, избыток HCN отогнан в вакууме. Остаток обработан 200 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и через ~12 час. смесь размешана с 3 *л* воды, вода отдекантирована, растворением в C_6H_6 и испарением C_6H_6 выделено 276 *г* смеси динитрила (±)-*трео*- и (±)-*эритро*-1-фенил-2-ацетоксиянтарной к-ты (IV), выход 94—100%, т. пл. 53—75°. Пропусканием р-ра IV в C_6H_6 через колонку 7,5×50 *см* с Al_2O_3 Alcoa F-20 при 70° и вымыванием C_6H_6 получают смесь I и II, выход 75—85% (от III). При использовании нейтр. Al_2O_3 (после промывания Alcoa F-20 водой), абмерлита IRA-400 или нещел. Al_2O_3 выходы I и II соответственно 72, 65 и 87%. Смесь I и II получена с выходом 81% при нагревании 0,5 часа 0,13 моля IV с 50 *мл* пиридина. Кристаллизацией 367 *г* смеси I и II из пропанола-1 получено 118,1 *г* I, т. пл. 87—88°, и из маточного р-ра 70,8 *г* II, т. пл. 42—42,5°, т. кип. 95—96°/0,5 *мм*, 83°/0,1 *мм*. II может быть выделен также хроматографией на Al_2O_3. Строение I и II было установлено сравнением их дипольных моментов. Гидролизом I смесью H_2SO_4, лед. CH_3COOH и H_2O (1 : 1 : 1) получен ангидрид фенилмалеиновой к-ты (V), выход 75%, т. пл. 116—118° (из ацетона-*н*-гептана), продукт присоединения к антрацену, т. пл. 160—162°. V получен также гидролизом смеси I и II, выход 46% или гидролизом IV, выход 29%. Нагреванием I в толуоле с 2,3-диметилбутадиеном получен 2,3-диметил-4,5-дициано-5-фенилциклогексен, выход 39%, т. пл. 155—156° (из сп.). Из α-ацетилфенилацетонитрила аналогичным путем с жидкой HCN и KCN получена смесь динитрилов (±)-*трео*- и (±)-эритро-1-фенил-2-метил-2-ацетоксиянтарных к-т, из которой после пропускания через колонку с Al_2O_3 получены соответственно нитрилы 1-фенил-2-метилмалеиновой и 1-фенил-2-метилфумаровой к-т, конфигурация которых не установлена. Перекристаллизацией IV получен чистый *трео*-изомер с т. пл. 97—98° (из бзл.-*н*-гептана). А. В.

19219. О кальциевой соли меллитовой кислоты. Шеньо (Sur le mellate de calcium. Chaigneau Marcel), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 3, 358—360 (франц.)

Изучены свойства Ca-соли бензолгексакарбоновой к-ты (I, II — к-та), полученной ранее (Erdmann, Marchand, J. prakt. Chem., 1848, **43**, 129). При действии $CaCO_3$ на водн. р-р II с последующим высушиванием на воздухе до постоянного веса образуется додекагидрат I (III), d^{15} 1,39. III устойчив при обычных т-ре и давлении даже над безводн. $CaCl_2$, H_2SO_4 и P_2O_5. В вакууме при 20° над P_2O_5 из III получают тригидрат

I. При 100—105° **III** превращается в тетрагидрат **I**, при 145° в тригидрат **I**, при 195° в дигидрат **I**, при 280° в моногидрат **I** и при 340° в **I**. В газах пиролиза при 385—505° преобладает CO_2; при 505—700° выделяется смесь CO_2 и CO и при 700—1000° — чистая CO; нелетучий остаток содержит CaO и C. Растворимость **II** в воде $\sim 10^{-10}$. М. Ч.

19220. Об эхроевой кислоте. Шеньо (Sur l'acide euchroïque. Chaigneau Marcel), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 24, 2324—2326 (франц.)

Установлено строение эхроевой к-ты как диимида бензолгексакарбоновой к-ты (**I**), полученного Вёлером (Ann. der Chem. und Pharm., 1841, **37**, 268) и Шварцем (Ann. der Chem. und Pharm., 1848, **66**, 52) разложением безводн. NH_4-соли бензолгексакарбоновой к-ты (**II**, **III** — к-та). **II**, полученную из ее нонагидрата высушиванием в вакууме над P_2O_5, помещают в трубку, в открытом конце которой находятся куски Na, и разлагают нагреванием до 150° в течение 4 дней. По кол-ву NH_3 и H_2, образующегося при действии паров воды на Na, устанавливают, что р-ция идет по следующей схеме: $2C_6(CO_2NH_4)_6 \rightarrow$ триимид **III** + средняя NH_4-соль **I** (**IV**) + $5NH_3 + 10H_2O$. **IV** отделяют от триимида **III** растворением в воде и выделяют **I** подкислением HCl. Для идентификации **I** ее декарбоксилируют в вакууме при 320° до диимида бензолкарбоновой-1,2,4,5 к-ты. Гидролизом последнего в трубке при 120° и последующим подкислением смеси выделяют бензолтетракарбоновую к-ту, S-бензилтиурониевая соль которой идентична таковой, полученной тем же методом из бензолтетракарбоновой-1,2,4,5 к-ты. Последнюю получают или действием H_2SO_4 в присутствии $KHSO_4$ на бензолгексакарбоновую к-ту или же окислением $KMnO_4$ 1,2,4-триметилбензолкарбоновой-5 к-ты. Строение **I** подтверждено ИК-спектром. М. Ч.

19221. О галоидозамещенных гемимеллитовых кислотах. Дашевский М. М., Петренко Г. П., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 6, 1189—1194

Окислением галоидонафталевых к-т или их ангидридов получены с выходом 75—85% 4-хлор-(**I**), 5-хлор- (**II**), 4,6-дихлор- (**III**), 4-бром-(**IV**), 5-бром-(**V**) и 4,6-дибромгемимеллитовая (**VI**) к-ты. Установлено, что в галоидонафталевых к-тах легче окисляется то кольцо, где галоид отсутствует, а если атомы галоида имеются в обоих кольцах, то быстрее окисляется то кольцо, где атомов галоида больше. К 0,1 моля 4-хлор- или 4,5-дихлорнафталевого ангидрида, 0,2 моля NaOH в 300—500 *мл* воды прибавляют горячий р-р 0,6 моля $KMnO_4$ в 600 *мл* воды, нагревают 2 часа, к фильтрату прибавляют 0,4 моля 20%-ной H_2SO_4 и 0,06 моля $KMnO_4$ в 75 *мл* воды, нагревают 15 мин., фильтрат подкисляют HCl (к-той) и упаривают досуха, извлекают эфиром **I**, т. пл. 187—188,5° (из конц. HCl). **I** при нагревании (15 час., 130—145°) переходит в ангидрид, который с 0,5 моля мочевины (160°, 30 мин.) дает NH_4-соль имида **I**; подкислением последней выделяют имид, т. пл. 255—256,5° (из воды). Аналогичным образом из 3,5-дихлорнафталевого ангидрида получена **II**, т. пл. 207° (выделяют в виде трудно растворимой кислой К-соли); имид **II**, т. пл. 220—221,5° (из воды). Из 2,4,5-трихлорнафталевой к-ты получена **III**, т. пл. 226—227° (из воды). Из 4-бромнафталевого ангидрида получают **IV**, т. пл. 198—201° (из 20%-ной HCl); имид, т. пл. 267—268°; из 3,5-дибромнафталевого ангидрида — **V**, т. пл. 218—221°; имид, т. пл. 242°, из 2,4,5-трибромнафталевого ангидрида — **VI**, т. пл. 195—197°; имид, т. пл. 275—277°. 4-галоидозамещ. гемимеллитовые к-ты гораздо лучше растворимы в воде, чем 5-изомеры. В. М.

19222. Синтетические растительные гормоны. VI. Синтез некоторых жирных α-фенокси- и α-1-нафтоксикислот (дополнение к части IV). Дёйтьер, Йёнсон (Synthetic plant hormones. VI. Preparation of some α-phenoxy and α-1-naphthoxy fatty acids (Addition to Part IV). Duintjer E., Jönsson A.), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 8, 1493—1494 (англ.)

С целью изучения в качестве растительных гормонов синтезированы D,L-α-(4-хлорфенокси)-изовалериановая (**I**), D,L-α-(2,4-дихлорфенокси)-изовалериановая (**II**), D,L-α-(2,4-дихлор-1-нафтокси)-пропионовая (**III**) и D,L-α-(2,6-диметилфенокси)-пропионовая (**IV**) к-ты. Р-р 0,1 моля C_2H_5ONa в 50 *мл* абс. спирта приливают к 0,1 моля 4-хлорфенола в небольшом кол-ве абс. спирта, добавляют этиловый эфир α-хлоризовалериановой к-ты и смесь кипятят сутки, затем приливают р-р 0,2 моля NaOH в 20 *мл* воды и кипятят 2 часа, охлажд. смесь выливают в воду, фильтруют, нейтрализуют HCl (к-той), выпадает **I**, т. пл. 97—98° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично получают: **II**, т. пл. 65—66° (из петр. эф.); **III** (синтез ведут в атмосфере N_2), т. пл. 129° (из хлф.-петр. эф.); **IV**, т. пл. 62—63° (из петр. эф.). Сообщение IV см. РЖХим, 1954, 25211. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 16072. А. Х.

19223. Синтетические растительные гормоны. VII. Синтез 2,4,6-трихлорфенилуксусной кислоты и 2- и 8-хлорнафтилуксусных-1 кислот. Йёнсон (Synthetic plant hormones. VII. Synthesis of 2,4,6-trichlorophenylacetic acid and 2-chloro- and 8-chloro-1-naphtaleneacetic acids. Jönsson Åke), Svensk kem. tidskr., 1955, **67**, № 4, 162—165 (англ.)

2,4,6-Трихлорфенилуксусная к-та (**I**), 2-хлорнафтилуксусная-1 к-та (**II**) и 8-хлорнафтилуксусная-1 к-та (**III**) синтезированы для исследования их свойств как ростовых в-в. Синтез **I** осуществлен по схеме: 2,4,6-трихлортолуол (**IV**) → 2,4,6-трихлорбензилхлорид (**V**) → 2,4,6-трихлорбензилцианид (**VI**) → **I**. **III** получена окислением 1-хлор-8-(β-оксиэтил)-нафталина (**VII**), синтезированного действием окиси этилена (**VIII**) на 8-хлор-1-нафтилмагнийбромид (**IX**), а также из 1-хлор-8-метилнафталина по схеме, аналогичной получению **I** (гидролиз 1-хлор-8-цианметилнафталина проводят в щел. среде). Попытки получения **III** через ее этиловый эфир, из 1-хлор-8-иоднафталина (**X**) и $ClCH_2COOC_2H_5$ в присутствии Cu-порошка, успеха не имели. При проведении р-ции 1-ацетил-2-хлорнафталина (**XI**) с S в морфолине по Вильгеродту — Киндлеру, вместо **II** получена 2-хлорнафтойная-1 к-та (**XII**). **II** получена по схеме: 2-хлор-1-метилнафталин (**XIII**) → 2-хлор-1-бромметилнафталин (**XIV**) → 2-хлор-1-цианметилнафталин (**XV**) → **II**. 35,7 *г* **IV** хлорируют при 200° до привеса 6,5 *г* и перегонкой выделяют **V**, выход 82%, т. кип. 126—129°/10 *мм*, т. пл. 36,5—37,5° (из сп.). 29,2 *г* **V** кипятят ~12—16 час. с 12 *г* KCN в 20 *мл* воды и 150 *мл* ацетона, отгоняют ацетон и обработкой остатка водой получают **VI**, выход 82%, т. пл. 111° (из водн. сп.). 10 *г* **VI** гидролизуют кипячением 16 час. со смесью 40 *мл* CH_3COOH, 10 *мл* воды и 30 *мл* конц. H_2SO_4, получают **I**, т. пл. 215—217° (из водн.сп.). К охлажд. до 0° р-ру **IX** (из 16,3 *г* 1-бром-8-хлорнафталина и 1,73 *г* Mg в 100 *мл* эфира и 50 *мл* C_6H_6) прибавляют охлажд. р-р 9 *г* **VIII** в 50 *мл* абс. C_6H_6, медленно нагревают до кипения, кипятят 2 часа и получают **VII**, выход 67%, т. кип. 185—195°/8 *мм*; α-нафтилуретан **VII**, т. пл. 170—171° (из бзн.). К 3,5 *г* **VII** в 30 *мл* пиридина добавляют 12 *г* $KMnO_4$ при т-ре ≤60°, через 45 мин. разбавляют 100 *мл* воды, разлагают избыток окислителя SO_2, сильно подкисляют фильтрат разб. HCl, экстрагируют эфи-

ром, эфирный экстракт извлекают насыщ. $NaHCO_3$, подкислением бикарбонатной вытяжки разб. HCl выделяют 1,3 *г* **III**, т. пл. 188—189° (из бзл.-бзн.) 5,2 *г* очищ. **XI**, 5 *мл* морфолина и 2,5 *г* S кипятят ~16 час., извлекают смесь горячим $CHCl_3$, промывают вытяжки разб. HCl и водой, удаляют $CHCl_3$, остаток кипятят ~16 час. со смесью 15 *мл* конц. H_2SO_4, 50 *мл* CH_3-COOH и 10 *мл* воды, выливают в воду, извлекают эфиром, промывают эфирный р-р водой и извлекают насыщ. $NaHCO_3$, подкислением выделяют **XII**, выход 72%, т. пл. 150—152° (из бзл.). 14,5 *г* **XIII** кипятят ~16 час. с 14,5 *г* N-бромсукцинимида и 0,3 *г* перекиси бензоила в 100 *мл* CCl_4, горячую массу фильтруют, осадок тщательно промывают горячим CCl_4 и упариванием выделяют **XIV**, выход 89%, т. пл. 100—101° (из сп.) 15 *г* **XIV** кипятят ~16 час. со смесью 10 *г* KCN, 50 *мл* ацетона и 50 *мл* воды и, выливая в воду, выделяют **XV**, выход 80%, т. пл. 118,5° (из воды). 7 *г* **XV** кипятят ~16 час. со смесью 20 *г* NaOH, 50 *мл* спирта и 25 *мл* воды, разбавляют водой, промывают эфиром, подкислением разб. HCl выделяют **II**, очищают фильтрованием эфирного р-ра через Al_2O_3, выход 80%, т. пл. 181—182° (из бзл.). 30 *г* 8-хлор-1-нафтиламина в 50 *мл* конц. H_2SO_4 и 100 *мл* воды диазотируют при т-ре $<0°$ конц. водн. р-ром 13 *г* $NaNO_2$, размешивают 30 мин., добавляют 10 *г* $CO(NH_2)_2$, размешивают 15 мин., выливают при 20° в р-р 80 *г* J_2 и 100 *г* NaJ в 500 *мл* воды, медленно нагревают до 70°, до прекращения выделения N_2, промывают продукт р-ции разб. р-ром $NaHSO_3$ и водой, и перегонкой в вакууме выделяют **X**, выход 65%, т. пл. 80°. О. Ч.

19224. γ-Замещение в резорциновом ядре. Часть XI. Ацилирование 4-нитрорезорцина по Фриделю — Крафтсу. Найк, Тхакор, Шах (γ-Substitution in the resorcinol nucleus. Part XI. Friedel and Crafts acylation of 4-nitroresorcinol. Naik R. M., Thakor V. M., Shah R. C), Proc. Indian Acad. Sci., Sec. A., 1953, **A37**, № 6, 765—773 (англ.)

В развитие прежних работ (Parekh, Shah, J. Indian Chem. Soc., 1942, **19**, 339; Chandrashekhar, Shah, Proc. Indian Acad. Sci., 1949, **29A**, 227) исследовалась р-ция ацилирования 4-нитрорезорцина (**I**). Ацетилирование **I** по Фриделю — Крафтсу идет главным образом в γ-положение и приводит к образованию 2,6-диокси-3-нитроацетофенона (**II**) наряду с небольшим кол-вом 5-нитрорезацетофенона (**III**). В подобных условиях 1-метиловый эфир 4-нитрорезорцина (**IV**) дает 2-окси-3-нитро-6-метоксиацетофенон (**V**) в качестве единственного продукта. Р-ция **I** с пропионовым (**VI**), масляным (**VII**) и бензойным ангидридами (**VIII**) в присутствии $AlCl_3$ также приводит к γ-замещению; получены 2,6-диокси-3-нитропропиофенон (**IX**), 2,6-диокси-3-нитробутирофенон (**X**) и 2,6-диокси-3-нитробензофенон (**XI**). Строение полученных продуктов устанавливалось путем сравнения с продуктами нитрования соответствующих 2-ацилрезорцинов. При р-ции 67,2 *г* C_6H_5COCl с 44 *г* резорцина в водн. р-ре 88 *г* Na_2CO_3 и 5 *г* $Na_2S_2O_4$ получена смесь моно- и дибензоатов резорцина, выход 78 *г*. Нитрованием 100 *г* этой смеси 84 *мл* HNO_3(d 1,2) в 1 *л* лед. CH_3COOH при ⩽ 36—38° получена смесь 3-бензоатов 4- и 6-нитрорезорцина; выход 104—105 *г*. 100 *г* этой смеси гидролизовали нагреванием с NaOH (10%, 800 *мл*, 5 час., 100°), получен **I**; выход 22 *г*, т. пл. 122°. 6,4 *г* **I** прибавляли к смеси 12 *г* $AlCl_3$ и 80 *мл* $C_6H_5NO_2$, при охлаждении осторожно приливали 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$; через 12 час. нагревали 4 часа (100°) и разлагали льдом и разб. HCl, продукты отгоняли с паром, получен **II**, выход 3 *г*, т. пл. 119°; оксим, т. пл. 163° (из сп.), 2,4-динитрофенилгидразон (ДФГ), т. пл. 237° (из лед. CH_3COOH). Из маточного р-ра получен **III**, выход 0,5 *г*, т. пл. 142°; оксим, т. пл. 242° (из сп.); ДФГ, т. пл. 268° (из лед. CH_3COOH). При нитровании 2 *г* 2,6-диоксиацетофенона (**XII**) HNO_3 (5 *мл*) и последующей перегонкой с паром получен **II**, выход 0,7 *г*, и 2,6-диокси-3,5-динитроацетофенон, выход 1 *г*, т. пл. 104°, оксим, т. пл. 221° (из сп.); ДФГ, т. пл. 211° (из лед. CH_3COOH). При нагревании 24 часа 3,2 *г* **I**, 5 *г* K_2CO_3 и 2 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в 150 *мл* ацетона получен **IV**, выход 1,8 *г*, т. пл. 96°. Смесь 1,7 *г* **IV**, 3 *г* $AlCl_3$, 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 25 *мл* $C_6H_5NO_2$ нагревали 4 часа при 135°. После разложения льдом и разб. HCl и перегонки с паром из остатка выделен **V**, т. пл. 102—103°; ДФГ, т. пл. 201° (из лед. CH_3COOH). **V** получен также при нитровании в лед. CH_3COOH 2-окси-6-метоксиацетофенона (т. пл. 60°), синтезированного нагреванием **XII**, $(CH_3)_2SO_4$, K_2CO_3 и ацетона (100°, 24 часа). **V** был получен также в небольшом кол-ве при нагревании (24 часа) 5 *г* **II** и 2,5 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии 5 *г* K_2CO_3 в ацетоне (50 *мл*); кроме того, выделен 2,6-диметокси-3-нитроацетофенон (**XIII**); ДФГ, т. пл. 196° (из лед. CH_3COOH), который был также получен при метилировании **V** диметилсульфатом в ацетоне в присутствии K_2CO_3. 2,25 *г* **XIII** постепенно прибавляли к охлажд. р-ру 1,4 *г* $AlCl_3$ в 5 *мл* $C_6H_5NO_2$, нагревали 2 часа, разлагали льдом и разб. HCl. При перегонке с паром получен **II**; при дальнейшей отгонке с паром выделен **V**. Полное деметилирование происходит также при кипячении **XIII** в 10%-ном р-ре NaOH (1 час). При кипячении **XIII** (1 *г*) в лед. CH_3COOH (15 *мл*) или конц. HCl (7,5 *мл*) (3 часа), при нагревании **XIII** в 4%-ном спирт. р-ре KOH или в конц. HCl, а также при обработке конц. H_2SO_4 при 30° в результате частичного деметилирования получен **V**. Такие результаты деметилирования можно объяснить влиянием двух электрофильных заместителей в орто-положении относительно OH-группы, особенно ясно выраженным у **V**. К р-ру 12 *г* $AlCl_3$ в 80 *мл* $C_6H_5NO_2$ прибавляли 6,4 *г* **I** и осторожно приливали 5,2 *мл* **VI**, смесь нагревали (3 часа, 100°), разлагали льдом и HCl и перегоняли с паром; получен **IX**, т. пл. 114—115° (из сп.), идентичен продукту нитрования 2,6-диоксипропиофенона. Аналогично, из **VII** и **I** получен **X**, т. пл. 78°; идентичный продукт получен при нитровании 2,6-диоксибутирофенона, а из **VIII** и **I** получен **XI**, т. пл. 158°, идентичный с продуктом, образующимся при нитровании 2,6-диоксибензофенона. И. М.

19225. Опыты, касающиеся строения составной части орсеина. Мак-Оми, Уайт (Experiments concerning the structure of a constituent of orcein. McOmie J. F. W., White I. M.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2619—2623 (англ.)

Для установления строения одного из в-в (**I**), выделенных (Liebermann, Ber., 1875, **8**, 1649) из красителя орсеина, получаемого действием воздуха и NH_3 на орсин (**II**), проведены попытки синтеза замещ. индофенола (**III**, R=H) или его производных. Нитрозированием 2-окси-3-метокситолуола (**IV**) получен 4-монооксим 6-метокси-*n*-толухинона (**V**), который восстановлен в 5-амино-2-окси-3-метокситолуол (**VI**). Действием NaOCl **VI** превращен в 6-метокси-*n*-толухинон-4-хлоримид (**VII**), который при конденсации с **II** дал темно-синий р-р Na-соли крайне неустойчивого **III** (R=CH_3). Нестойкость этого в-ва, а также невозможность получения **III** (R=H) и его диметилового эфира конденсацией 2-нитрозоорсина с 3-метилпирокатехином или соответственно **V**, или же **VII** с монометиловым эфиром орсина, указывает на то, что **I** не обладает строением замещ. индофенола **III**, а скорее относится к в-вам оксазинового типа. С худшим выходом (16%) **VI** получен сочетанием **IV** с диазотированной сульфаниловой к-той с последующим восстановлением $SnCl_2$. **VI** также синтезирован из 2,3-диметокси-5-нитрото-

луола (**VIII**) через 2-окси-3-метокси-5-нитротолуол (**IX**). Окислением **VI** получен известный 6-метокси-*n*-толухинон (**X**), окислением **V** получен **IX**. При действии HNO_3 на **IV** образуется не **IX**, а 3,3'-диметокси-5,5'-диметил-4,4'-дифенохинон (**XI**). Действием H_2O_2 на **IV** синтезирован 4,4'-диокси-3,3'-диметокси-5,5'диметилбифенил (**XII**). Из **VIII** при полном деметилировании получен 2,3-диокси-5-нитротолуол (**XIII**), восстановленный в весьма нестойкий 2,3-диокси-5-аминотолуол (**XIV**); из **XIV** получить соответствующий хлоримид не удалось. При конденсации 2,6-дихлор-*n*-бензохинон-4-хлоримида (**XV**) с монометиловым эфиром резорцина (**XVI**) выделено в-во состава $C_{12}H_6O_2NCl_2 \cdot OCH_3$ (**XVII**), вероятно, замещ. индофенол. Из 2,3-диокситолуола метилированием получен 2,3-диметокситолуол, выход 93%, т. кип. 95—96°/19 *мм*, который нитрованием превращен в **VIII**, выход 55%. Кроме того, из 2,3-диокситолуола получены 2,3-диацетокситолуол, т. пл. 70—71° (из водн. сп.) и 2,3-дибензоилокситолуол, т. пл. 121—122° (из CH_3OH). Смесь 10 *г* **VIII**, 16 *г* KOH и 150 *мл* 50%-ного водн. спирта кипятили 23 часа; через 2 дня, после фильтрования, отгонки части р-рителя и извлечения эфиром выделен **IX**, выход 12%, т. пл. 107—108° (из воды); ацетат, т. пл. 98—99° (из водн. сп.). **IX** также получен нагреванием (100°, 2,5 часа) **V** с $K_3Fe(CN)_6$ в 2 н. р-ре NaOH. К горячему р-ру 18 *г* $SnCl_2$ в 55 *мл* конц. HCl постепенно прибавляли 4,9 *г* **V** и смесь нагревали (100°, 20 мин.), выделившиеся по охлаждении кристаллы растворены в воде, р-р обработан H_2S; получен хлоргидрат **VI**, выход 85%, т. разл. 230—250° (**VI** — основание, т. пл. 128—130° с разл.); диацетильное производное **VI**, т. пл. 157—158° (из бзл.-петр. эф.). **VI** получен также восстановлением **IX** гидросульфитом при 70—80°. При действии $Fe_2(SO_4)_3$ на **VI** в водн. р-ре получен **X**, т. пл. 148—150°. Р-р NaOCl прибавляли к смеси 5 *г* хлоргидрата **VI**, 200 *мл* воды и 80 *г* льда до исчезновения оранжевой окраски; выделен **VII**, выход 65%, т. пл. 140—142° (с разл.; из петр. эф.). К 4,1 *г* **IV** в р-ре C_2H_5ONa (из 0,9 *г* Na и 44 *мл* спирта) прибавлено 3,8 *г* свежеперегнанного $C_5H_{11}ONO$; через 3 дня после разбавления смеси водой выделен **V**, выход 53%, т. пл. 195—198° (с разл.; из ацетона-петр. эф.). Из **X** и NH_2OH также получен **V** с т. пл. 203—205° (с разл.; из ацетона-петр. эф.). К р-ру 2,4 *г* **IV** в 50 *мл* лед. CH_3COOH прибавлена смесь 1,6 *мл* конц. HNO_3 и 3,5 *мл* лед. CH_3COOH; через 75 мин. выделен **XI**, выход 0,9 *г*, т. пл. 203° (с разл., из ацетона). **XI** получен также действием HNO_2 на **IV**. Смесь 4 *г* **IV**, 35 *мл* спирта и 40 *мл* H_2O_2 кипятили 2,5 часа; после отгонки с паром получен **XII**, выход 0,4 *г*, т. пл. 188° (из CH_3OH). Действием $(CH_3)_2SO_4$ на **XII** получен 3,3',4,4'-тетраметокси-5,5'-диметилбифенил (**XVII**), т. пл. 110—111° (из водн. сп.). **XVII** также получен восстановлением **XI** гидросульфитом с последующим метилированием. При кипячении 5 час. смеси 7,5 *г* **VIII**, 100 *мл* 60%-ной HBr и 40 *мл* CH_3COOH образовался **XIII**, который был очищен через Pb-соль и выделен в виде тригидрата, а после высушивания в вакууме при 100° — в виде полугидрата, выход 3 *г*, т. пл. 138° (из воды); диацетат, т. пл. 114—115°. Смесь 2,6 *г* **XIII**, 14,4 *г* $SnCl_2$ и 24 *мл* конц. HCl нагревали 1 час при 100°; после прибавления 100 *мл* воды и отделения Sn действием H_2S получен **XIV**, т. пл. 212° (с разл.). К 0,9 *г* **XVI** и 1,1 *г* NaOH в 21 *мл* воды при 0° при перемешивании прибавлен 1 *г* **XV**; через 20 мин. осадок отделен, очищен высаливанием NaCl из водн. р-ра, растворен в воде; действием разб. HCl выделен **XVII**. А. Б.

19226. Каталитическая гидрогенизация нитрозохлоридов стильбенов. Перро, Воде (Hydrogénation catalytique des nitrosochlorures stilbéniques. Perrot Roger, Wodey Pierre), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 1, 100—102 (франц.)

Нитрозохлориды стильбенов RCHClCH(NO)R', где R = C_6H_5 (I), $CH_3C_6H_4$ (II) и $CH_3OC_6H_4$ (III), R'= C_6H_5, не гидрирующиеся в CH_3OH в присутствии скелетного Ni при обычных т-ре и давлении вследствие малой растворимости, при 50—60 *ат* и ~50° вступают в р-цию: $RCHClCH(NO)R' + 3H_2 \rightarrow RCH_2CHNH_2R' + HCl + H_2O$. Метод служит для получения аминов и уточнения строения нитрозохлоридов. В ходе р-ции, в результате разложения нитрозохлоридов и гидрирования получающихся олефинов, образуются насыщ. углеводороды, а также $NiCl_2$ и NH_4Cl. Амины идентифицированы по их бензоильным производным. Получено из **I** — дибензил, т. пл. 52—54°, N-бензоил-1,2-дифенилэтиламин, т. пл. 177—179° (из сп.); из **II** — N-бензоил-1-фенил-2-*n*-(толилэтиламин)-1, т. пл. 163—164° (из сп.); из **III** — *n*-метоксидибензил, т. пл. 60—61°, и N-бензоил-1-фенил-2-анизилэтиламин-1, т. пл. 188—190° (из сп.). Из нитрозохлорида α-метилстильбена получены жидкий углеводород, т. кип. 135—140°, и N-бензоил-1,2-дифенилпропиламин-1, т. пл. ~150°; после многократной кристаллизации получен один из двух диастереоизомеров, т. пл. 198—199° (из сп.). Г. П.

19227. Изучение реакции Манниха между некоторыми замещенными фенолами и вторичными аминами. Жюлиа (Etude de la réaction de Mannich entre quelques phénols substitués et quelques amines secondaires. Julia Marc), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 6, 830—833 (франц.)

о-, *м*- и *n*-Крезолы, *о*-, *м*- и *n*-хлорфенолы и 3,5-дихлорфенол в условиях р-ции Манниха [эквимолярные кол-ва фенола, $(CH_3)_2NH$ или $(C_2H_5)_2NH$ и 40%-ного CH_2O, спирт, обычная т-ра несколько часов, затем кипячение 2 часа; или эквимолярные кол-ва фенола, пиперидина или морфолина, 40%-ного CH_2O, небольшое кол-во конц. HCl, кипячение 1—2 часа] образуют соответствующие основания Манниха (выделены извлечением эфиром, затем 2 н. HCl, подщелачиванием, извлечением эфиром, разгонкой). Замещение всегда проходит в орто-положение к OH-группе. Замещ. 2-оксибензилдиметиламины (даны заместитель, выход в %, т. кип в °C/*мм* и (или) т. пл. в °C, т. пл. в °C пикрата и хлоргидрата): 3-метил, 50, 78—85/0,3, —, 129; 4-метил, 60, 99/0,2 и 44, —, гигроскопичен; 5-метил, 68, 88/1, 168, 156; 3-хлор (I), 30, 117/1,7, 167, 167; 5-хлор, 68, 92/0,1, —, 165 (из абс. эф.-абс. сп.); 4-хлор (II), 40, 103/0,5, 159; гигроскопичен. Замещ. 2-оксибензилдиэтиламины: 3-метил, 30, 93—97/0,5, —, 153; 4-метил, 36, 107/0,5, 142, 108; 5-метил, 40, 100—105/0,1, —, 152; 3-хлор, —, 105—110/2, —, 151 (из бзл.-абс. сп.); 4-хлор, —, 120/2, 162, 123; 5-хлор, 56, 122/1, —, 150. Замещ. N-(2-оксибензил)-пиперидины: 3-метил, —, 110/0,2, 184, 186; 4-метил, 21,5, 55 (из водн. сп.), 132, 183; 5-метил, —, 115/0,2, 150, 188; 3-хлор, 15, 49 (из водн. сп.), —, 185; 4-хлор, 15, 156/5, —, 204 (из безводн. эф.-абс. сп.); 5-хлор, 18, 57 (из водн. сп.), —, 232. Замещ. N-(2-оксибензил)-морфолины: 3-метил, 15, 120/0,5, 201, 196 (из безводн. эф.-абс. сп.); 4-метил, 21, 64 (из водн. сп.), 165, 190 (из безводн. эф.-абс. сп.); 5-метил, 25, 54 (из петр. эф.), —, 204; 3-хлор, 44,5, 114 (из сп.), 201, 197; 4-хлор, —, 57 (из петр. эф.); —, 178; 5-хлор, 20, 60 (из петр. эф.), 202, 191. Получены также (в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм* или т. пл. в °C, т. пл. в °C хлоргидрата): 3,5-дихлор-2-оксибензилдиметиламин, 30, 60 (из сп.), 185; 3,5-дихлор-2-оксибензилдиэтил-

амин, —, 130—140/0,5, 170 (из бзл.-абс. сп.); 3,5-дихлор-N-(2-оксибензил)-пиперидин, 70, 80 (из петр. эф.), 192; 3,5-дихлор-N-(2-оксибензил)-морфолин, —, 89 (из водн. сп.), 200; N-(2-оксинафтил-1-метил)-пиперидин, 90, 95, 145; N-(2-оксинафтил-1-метил)-морфолин (III), 89, 115 (из водн. сп.), 177. Строение I доказано гидрогенолизом (диоксан, хромит Cu, 150°, 5 час., давление H_2 130 *ат*). Получена смесь *о*-крезола и 2-метил-6-хлорфенола, которая превращена обычным способом в смесь феноксиуксусных к-т и далее после обработки в спирт. р-ре сплавом Ренея и 2 н. NaOH (кипячение до прекращения выделения газов) дала *о*-толилоксиуксусную к-ту (IV). Аналогично доказано строение II: гидрогенолизом до смеси фенолов, из которой был выделен 2-метил-5-хлорфенол и превращением смеси фенолов в IV. Обычным способом получена 2-метил-5-хлорфеноксиуксусная к-та, т. пл. 124°. Смесь 4,8 *г* III, 3,6 *г* этилового эфира хлоруксусной к-ты и р-ра 0,46 *г* Na в 20 *мл* абс. спирта кипятят 1 час, удаляют спирт, разбавляют водой, извлекают эфиром, обработкой HCl (газ) получают хлоргидрат этилового эфира (1-морфолинометил-2-нафтокси)-уксусной к-ты, выход 35%, т. пл. 185° (из абс. сп.-абс. эф.). Л. Я.

19228. Ациламинометилирование как общий метод замещения в ароматическом кольце. Неницеску Костин Д., Динулеску Илие, Хим. ж. Акад. РНР, 1954, 3, 45—54

См. РЖХим, 1955, 42958.

19229. Новые пигменты из 3,3′-дихлор- и 3-3′-диметокси-4,4′-диаминостильбена. Хейн, Пирс (New pigments from 3,3′-dichloro- and 3,3′-dimethoxy-4,4′-diaminostilbene. Hein D. W., Pierce Elliot S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 15, 4107—4110 (англ.)

Получены 3,3′-дихлор-4,4′-диаминостильбен (I) и 3,3′-диметокси-4,4′-диаминостильбен (II), из которых диазотированием и сочетанием с 1-фенил-3-метил-5-пиразолоном (III), арилидами 3-окси-2-нафтойной к-ты (IV) или с ацетоацетанилидом (V) и его производными синтезированы новые пигменты, характеризующиеся батохромным сдвигом по сравнению с аналогичными красителями из 3,3′-дихлорбензидина (VI). Эти пигменты по окраске, адсорбции света и красящим свойствам сравнены с пигментами, получаемыми диазотированием VI и 3,3′-метоксибензидина (VII) и сочетанием их с 2 молекулами III, IV или V. Для выяснения влияния атомов Cl и их положения получены аналоги новых пигментов из 2,2′-дихлор-4,4′-диаминостильбена (VIII) и 4,4′-диаминостильбена (IX). Получены следующие пигменты (приведены исходный диаминостильбен, второй компонент, выход в %): I, III, 98; I, V, 72; I, *о*-ацетоацетотолуидид (X), 94; I, ацетоацет-α-нафтиламид, 84; I, *о*-ацетоацетанизидид (XI), 76; I, ацетоацеткрезидид, ~100; I, ацетоацетпсевдокумидид, 89; I, 2,4-ацетоацетоксилид, 93; I, бензоилацетанилид, 85; I, *п*-нитроацетоацетанилид, 89; I, *о*-хлорацетоацетанилид, ~100; I, *п*-ацетоацетанизидид, 97; I, 3-окси-2-нафтанилид, ~100; I, 3-окси-2-нафто-*о*-фенетидид (XII), 92; II, III, 94; II, XII, ~100; VIII, III, 93; VIII, V, 88; VIII, X, 94; VIII, XII, ~ 100; IX, III, 97; IX, X, 91. I и II получены (в *транс*-форме) действием кислорода на р-ры 3-хлор- или 3-метоксинитротолуола (*цис*- или *транс*-изомеры) в 33%-ном р-ре KOH в CH_3OH при 10° с последующим восстановлением нитрогруппы (Treves, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 875). Приведены значения адсорбционного максимума длины волн ряда полученных пигментов. Перемещение 2 атомов Cl из положения 3,3′ в положение 2,2′ вызывает гипсохромное смещение на 12—29 *мμ*. Для получения I р-р 31,5 *г* 3,3′-дихлор-4,4′-динитростильбена (т. пл. 285—286°; из лед. CH_3COOH), 126 *г* 70—72%-ного NaSH и 1600 *мл* C_2H_5OH нагревают с перемешиванием 4 часа, выливают в 6 *л* воды, отделяют осадок I, выход 7,5 *г* (очищ.), т. пл. 200—201° (из абс. сп.); дихлоргидрат, т. пл. 276—277°. 3,3′-Дихлорстильбен-4,4′-тетразонийхлорид XIII получен из 5,28 *г* дихлоргидрата I, 12 *мл* 5 н. HCl, 45 *мл* воды и 30 *мл* 1 н. р-ра $NaNO_2$ (0—5°). В типичном опыте для получения пигмента из XII и V растворяют 3,9 *г* V в 6 *мл* 5 н. р-ра NaOH в 40 *мл* воды и осаждают прибавлением лед. CH_3COOH, добавляют по каплям р-р XIII, нейтрализованный 13,5 *мл* 2 н. CH_3COONa, (5—10°). Смесь перемешивают (2 часа, ~20°, и 1 час, 85—90°), фильтруют в горячем виде, выход оранжево-желтого пигмента 72%. Аналогично описанному для I, исходя из 3-метокси-4-нитротолуола, получен 3,3′-диметокси-4,4′-динитростильбен, т. пл. 195—196,5° (из лед. CH_3COOH), и восстановлением его — II, т. пл. 148—150°; из 2-хлор-4-нитротолуола — *транс*-2,2′-дихлор-4,4′-динитростильбен, т. пл. 294—296° (из $C_6H_5NO_2$), и после восстановления *транс*-VIII, т. пл. 180—185°; дихлоргидрат, т. разл. 286°. Е. Р.

19230. Приготовление некоторых N-алкил и N,N-диалкил-*п*-нитрозоанилинов. Уилленз (The preparation of some N-alkyl- and NN-dialkyl-*p*-nitrosoanilines. Willenz J.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1677—1682 (англ.)

С целью изучения фунгицидного и бактерицидного действия получен ряд N-алкил- и N,N-диалкил-*п*-нитроазоанилинов. Нитрозирование N-изопропиланилина (I) приводит к N-нитрозо-N-изопропиланилину (II), который с HCl (Fischer, Hepp., Ber., 1886, 19, 2991) перегруппировывается в *п*-нитрозо-N-изопропиланилин (III). Аналогично получают N-*н*-гексил-*п*-нитрозоанилин (IV) с малым выходом. Длительной обработкой 3,5,5-триметилгексилиодида (V) избытком анилина (VI) получают N-3,5,5-триметилгексиланилин (VII), превращающийся по выше описанному методу в *п*-нитрозо-N-3,5,5-триметилгексиланилин (VIII). Попытка получить *п*-нитрозопроизводное N-*н*-октадециланилина (IX) аналогичным методом приводит только к денитрозированию, что автор объясняет пространственными затруднениями, создаваемыми длинной алифатич. цепью в IX. При нагревании 1 моля гексилбромида (X) и 2 молей N-гексиланилина (XI) в петр. эфире (XII) получают N,N-ди-*н*-гексиланилин (XIII). Аналогично III получают N,N-ди-*н*-гексил-*п*-нитрозоанилин (XIV), который восстанавливают и охарактеризовывают через N,N-*бис*-гексил-*п*-фенилендиамин (XV), который с 1-хлор-2,4-динитробензолом (XVI) дает 4-ди-*н*-гексиламино-2′4′-динитрофениламин (XVII). Аналогичным путем характеризуют и другие описанные в работе N,N-диалкил-*п*-нитрозоанилины. Из N-метиланилина (XVIII) и X получают N-*н*-гексил-N-метиланилин (XIX), который превращают в N-гексил-N-метил-*п*-нитрозоанилин (XX). Из VII и V получают N,N-*бис*-(3,5,5-триметилгексил)-анилин (XIX) и далее *п*-нитрозо-N,N-*бис*-(3,5,5-триметилгексил)-анилин (XXII); N-метил-N-3,5,5-триметилгексиланилин (XXIII) получают по описанному методу (Benneville, Macartney, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 3073) и переводят в N-метил-*п*-нитрозо-N-3,5,5-триметилгексиланилин (XXIV). N-этил-N-3,5,5-триметилгексиланилин (XXV) получен аналогично. Нитрозированием XXV получают N-этил-*п*-нитрозо-N-3,5,5-триметилгексиланилин (XXVI). 10 *г* I в 10,75 *мл* конц. HCl нитрозируют 5,33 *г* $NaNO_2$ в 18,5 *мл* воды обычным путем, извлекают эфиром, получают II, растворяют его в 25 *мл* сухого эфира и 60 *мл* абс. спирта и насыщают HCl (газом), оставляют на 1,5 часа при 20°, добавляют абс. эфир, получают хлоргидрат III, его отделяют, обрабатывают NH_4OH, извлекают эфиром, эфир отгоняют, получают III, выход 25,4%, т. пл. 82,5° (разл.; из петр.

эф.). 100 *г* **VI** и 55 *г* **X** нагревают в **XII** 39 час., выливают в воду, обрабатывают NH_4OH и извлекают эфиром, промывают водой, р-рители отгоняют, получают **XI**, т. кип. 94—101°/0,7 *мм*, n_D^{20} 1,5225; *n*-толуолсульфонилпроизводное, т. пл. 63—64°; пикролонат, т. пл. 160—161,5° (из эф.). 10 *г* **XI** в 39 *мл* конц. HCl нитрозируют 4,07 *г* $NaNO_2$ в 14,2 *мл* воды, получают N-*н*-гексил-N-нитрозоанилин (**XXVII**), выход 80%, т. кип. 127—130°/1,5 *мм*, 7, 95 *г* **XXVII** в 60 *мл* смеси абс. CH_3OH и абс. спирта насыщают HCl (газом), обрабатывают, как описано для **III**, получают **IV**, выход 7,2%, т. пл. 47—48° (из бзл.-петр. эф.). Смешивают 12 *мл* CH_3OH и 30 *мл* эфира, смесь насыщают HCl (газом), добавляют 8 *г* **XXVII** и оставляют на 2 часа при 20°, р-рители отгоняют в вакууме, обрабатывают р-ром K_2CO_3, извлекают эфиром, эфир отгоняют, извлекают кипящим **XII**, охлаждают, получают **IV**, выход 15%, т. пл. 41—42°; пикролонат, т. пл. 133,5° (разл.; из эф.). 50,8 *г* **V** и 60 *г* **VI** в 25 *мл* **XII** нагревают 30 час. и аналогично **XI** получают **VII**, выход 75%, т. кип. 108—112°/0,5 *мм*; 310°/760 *мм*, n_D^{20} 1,5110. **VII** нитрозируют $NaNO_2$ (избыток 25%), получают N-нитрозо-N-3,5,5-триметилгексиланилин (**XXVIII**), выход 86%, т. кип. 126—128°/0,7 *мм*. 35,76 *г* **XXVIII** в 70 *мл* абс. эфира и 50 *мл* абс. CH_3OH насыщают сухим HCl (газом) и оставляют на 4 часа при 20°, добавляют абс. эфир., фильтруют, обрабатывают NH_4OH, получают **VIII**, т. пл. 93—94° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 93,5°. 66,6 *г* октадецилбромида и 47 *г* **VI** в 30 *мл* **XII** нагревают 40 час., обычной обработкой получают **IX**, выход 51%, т. кип. 215—220°/1 *мм*, т. пл. 51—51,5° (из ацетона); 5 *г* **IX** в 75 *мл* лед. CH_3COOH нитрозируют при 5° с перемешиванием 5 *г* $NaNO_2$ в 8 *мл* воды, получают N-нитрозо-N-*н*-октадециланилин (**XXIX**), выход 100%, т. пл. 50° (из CH_3OH). Обработка **XXIX** HCl (газом) в эфире-метаноле, в CH_3COOH или в толуоле дает только **IX**. 50 *г* **XI** и 23,3 *г* X в **XII** нагревают 48 час., получают **XIII**, выход 59,3%, т. кип. 130—135°/0,5 *мм*, n_D^{20}1,5067, при обработке **XII** эквимолекулярным кол-вом **VI** и пикролоновой к-ты получают пикролонат, т. пл. 108—110° (из эф.). 4 *г* **XIII** в 40 *мл* лед. CH_3COOH и 5 *мл* конц. HCl нитрозируют при перемешивании 1,41 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды при 2—6°, обрабатывают K_2CO_3, извлекают **XII**, р-ритель отгоняют, получают **XIV**. 1,19 *г* **XIV** восстанавливают Zn-пылью и HCl (к-той), получают **XV**, выход 0,8 *г*. **XV** нагревают в спирте с 0,59 *г* **XVI**, получают **XVII**, т. пл. 74,5—75° (из петр. эф.). 71,2 *г* **XVIII** и 55 *г* X нагревают в **XII** 72 часа и аналогично **XI** получают **XIX**, выход 70,5%, т. кип. 94—98°/0,3 *мм*, n_D^{20} 1,5229. 3,64 *г* **XIX** в 36,5 *мл* CH_3COOH и 4 *мл* конц. HCl нитрозируют при 3—4° 4,5 *мл* насыщ. р-ра $NaNO_2$, оставляют на 4—5 мин. и, подобно **XIV**, получают **XX**, выход 90,5%, т. пл. 33,5—34° (из петр. эф.); пикролонат, т. пл. 108—109° (разл. из водн. CH_3OH.). Из **XX**, аналогично **XV**, получают N-*н*-гексил-N-метил-*n*-фенилендиамин; пикролонат, т. пл. 141—142° (разл.; хлф.+ петр. эф.). Аналогично **XI** из 2 молей **VII** и 1 моля **V** получают **XXI**, выход 77,5%, т. кип. 150°/0,5 *мм*, n_D^{20} 1,4961; пикрат, т. пл. 109° (из петр. эф.). 5 *г* **XXI** в 25 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* конц. HCl нитрозируют 3 *г* $NaNO_2$ в 7 *мл* воды, подщелачивают Na_2CO_3, извлекают **XII**, получают **XXII**, выход 52% (неочищ.), т. пл. 48—48,5° (из петр. эф.). Аналогично **XII** получают N,N-*бис*-(3,5,5-триметилгексил)-*n*-фенилендиамин (**XXX**), выход 100%, из **XXX** и **XVI** подобно **XVII** получают 4-*бис*-(3,5,5-триметилгексил) - амино-2′, 4′ - динитрофениламин, т. пл. 91,5°. Из 45 *г* **XVIII** и 50,8 *г* **V** получают **XXIII**, выход 88%, т. кип. 138°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5108; пикролонат, т. пл. 133,5—135° (из эф.). 8,7 *г* **XXIII** в 10 *мл* конц. HCl, 10 *мл* воды и 20 *мл* лед. CH_3COOH нитрозируют при 0° р-ром 3,5 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, перемешивание продолжают еще 20 мин, после обычной обработки и сильного охлаждения получают **XXIV**, выход 77% (неочищ.), т. пл. 48° (из петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 134°. **XXIV** восстанавливают Zn-пылью в разб. HCl (1 : 1) и получают диамин, который с конц. спирт. р-ром **XVI** дает хлоргидрат 4-(N-метил-3,5,5-триметилгексиламино)-2′,4′-динитродифениламина, т. пл. 205° (из сп.), основание (обработкой K_2CO_3), т. пл. 65,5° (из петр. эф.). Аналогично **XXIII**, получают **XXV**, выход 86%, т. кип. 140°/2,5 *мм*, n_D^{20} 1,5091. Из 10 *г* **XXV** в 60 *мл* CH_3COOH, 12,5 *мл* конц. HCl и р-ра 3,6 *г* $NaNO_2$ (при 0°) обычным путем получают хлоргидрат **XXVI**, т. пл. 129° (из сп.+ эф.). Хлоргидрат **XXVI** обрабатывают р-ром NaOH, получают основание **XXVI** в виде масла. 3 *г* хлоргидрата **XXVI** восстанавливают Zn-пылью и водно-спирт. р-ром HCl до диамина (выход 2 *г*), который с **XVI** дает 4-(N-этил-N-3,5,5-триметилгексиламино)-2′,4′-динитродифениламин, т. пл. 80,5° (из петр. эф.). В. Е.

19231. Взаимодействие комплексной соли *n*-нитрофенилдиазония и хлорного железа со спиртами. **Домбровский А. В., Стадничук М. Д.,** Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 9, 1737—1739

n-$O_2NC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$ (**I**) разлагается в присутствии спиртов при 20—25°, повидимому, по радикальному механизму с выделением N_2 и образованием *n*-нитрохлорбензола (**II**). Побочно образуются альдегиды или кетоны — продукты окисления спиртов. В воде **I** разлагается медленно. В CH_3OH, C_2H_5OH и *изо*-C_3H_7OH выход **II** 83—87%, в *изо*-C_4H_9OH — 79%, в *изо*-$C_5H_{11}OH$ — 70%. В. С.

19232. *n*-Фенилазомалеинанил — реагент на диены с сопряженными двойными связями. **Нейлер, Уайтинг** (p-Phenylazomaleinanil: A reagent for conjugated dienes. Nayler P., Whiting M. C.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2970—2971 (англ.)

n-Фенилазомалеинанил (**I**) является хорошим реагентом на диены с сопряженными двойными связями, так как образует с ними окрашенные, высокоплавкие и хорошо кристаллизующиеся аддукты диенового синтеза. Проведены р-ции с бутадиеном-1,3 (**II**), циклопентадиеном (**III**), циклогексадиеном-1,3 (**IV**) и 2,7-диметилоктатетраеном-1,3, 5,7 («косменом») (**V**). Р-р 5 *г* малеинового ангидрида в 50 *мл* $CHCl_3$ прибавлен к р-ру 10 *г* *n*-аминоазобензола в 70 *мл* $CHCl_3$; через 1 час (20°) отфильтрованный осадок промыт эфиром, перемешан с 100 *мл* 10%-ного р-ра Na_2CO_3, отделен, растворен в горячей воде и прибавлением HCl осаждена *n*-фенилазомалеинаниловая к-та (**VI**), выход 73%, т. пл. 215°. 9 *г* **VI** нагревали при 80° с 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ до растворения; по охлаждении выделен **I**, выход 77%, т. пл. 162° (из бзл.). Р-р 740 *мг* **I** и 160—200 *мг* диена в 80 *мл* C_6H_6 оставлен на 18 час. (20°), р-ритель испарен, после чего из остатка хроматографированием на Al_2O_3 и перекристаллизацией из C_6H_6-петр. эфира получены следующие аддукты (перечислены исходный диен, продукт р-ции, выход в %, т. пл. в °С): **II**, *n*-фенилазоанилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2 к-ты, 55, 174; **III**, *n*-фенилазоанил 3,6-эндометиленциклогексен-4-дикарбоновой-1,2 к-ты, 65, 176—177; **IV**, *n*-фенилазоанил 3,6-эндоэтиленциклогексен-4-дикарбоновой-1,2 к-ты, 50, 191—192; **V** (50°, 5 час. в N_2), *бис*-*n*-фенилазоанил-3,3′-диметилдициклогексен-2,2′-илтетракарбоновой-5,6, 5′,6′-к-ты (у авторов 2,3′-диметилдициклогекс-2-енил-4,5 4′, 5′-тетракарбоновой к-ты), —, 138—139). Приведены ИК- и УФ-спектры **I** и аддуктов. А. Б.

19233. Органические соединения серы. Часть I. Реакции бензоил- и *бис-п*-нитробензоилдисульфидов с различными основаниями. Латиф, Азим (Organic sulphur compounds. Part I. Reactions of benzoyl and *bis-p*-nitrobenzoyl disulphides with different bases. Latif Kazi Abdul, Azim Mohammad Anwarul), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 5, 279—282 (англ.)

Бензоил-(I) и *бис-п*-нитробензоилдисульфид (II) под действием алкоголятов Na или ароматич. аминов расщепляются по C—S, а не S—S-связи по схеме: $ArCOSSCOAr + CH_3ONa \rightarrow ArCOSSNa$ I + $ArCOOCH_3$; из образовавшегося I отщепляется S и получается ArCOSNa. Выход продуктов р-ции возрастает с увеличением положительного характера атома C в карбонильной группе и с увеличением силы основания. Такие выводы вытекают из более высоких выходов продуктов р-ции из II по сравнению с I, а также из повышения выходов C_2H_5COSH из I при применении *н*-C_3H_7ONa (93,2%) по сравнению с C_2H_5ONa (90,1%) и CH_3ONa (86,5%). В. С.

19234. Исследование хлоргидрата S-бензилтиурония. Бхаргава, Верма (Studies on S-benzylthiouronium chloride. Bhargava Prithwi Nath, Verma Shiva Mohan), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 5, 283—284 (англ.); J. Scient. Res. Banaras Hindu Univ., 1954—1955, **5**, № 2, 69—71 (англ.)

При кристаллизации хлоргидрата S-бензилтиурония (I — основание) из горячей HCl образуется форма с т. пл. 174—176°, а из холодной к-ты — форма с т. пл. 146—148°. 10 *мл* 30%-ного р-ра I·HCl нагревают до 80° с водн. р-ром 1,5 *г* KBr или 2 *г* KJ; т. пл. I·HBr 127—128°, I·HJ 140° (из абс. сп.); т. пл. комплексов I·HBr и I·HJ с $HgCl_2$ 98 и 104°. I·HCl может быть использован для идентификации ароматич. сульфоновых к-т. 0,01 *экв* $ArSO_2OH$ в 10 *мл* воды нейтрализуют 1 н. NaOH и при размешивании добавляют 2 *г* I·HCl в 10 *мл* воды. Получены следующие соли [указаны исходная к-та, т. пл. в °C (перекристаллизация из сп.)]: *п*-нитробензолсульфоновая, 166; 2,4-дихлорбензолсульфоновая, 168; сульфаниловая, 189; 1,5—нафтиламиносульфоновая, 181; 2,6-нафтиламиносульфоновая, 172. В. С.

19235. Кристаллические продукты присоединения и возможность идентификации неполярных соединений. Буде (Produits cristallisés d'addition et identification éventuelle de composés non polaires. Boudet Roger), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 25, 1803—1804 (франц.)

$C_6H_5CH_2N{=}C(C_6H_5)SCOC_6H_4NO_2$ (I), получающийся при взаимодействии *п*-$NO_2C_6H_4COCl$ с Na-производным $C_6H_5CSNHCH_2C_6H_5$, выход 70%, т. пл. 104—105,5° (Bull. Soc. chim. France, 1951, **18**, 377), образует с углеводородами жирного, циклогексанового и ароматич. рядов, окисями эфиров, эфирами, галогенидами, т. е. с в-вами неполярными или мало полярными, кристаллич. комплексы (K). Последние могут служить для идентификации перечисленных выше в-в, что особенно важно для цикланов и алканов. Обычно K получают простым растворением I в испытываемом в-ве и последующем охлаждении р-ра. Кол-во молекул в-ва на молекулу I варьирует от 1 до 5. K устойчивы на холоду, при нагревании устойчивость падает и ~100°, в вакууме, становится заметной диссоциация K; т-ра плавления их может быть определена лишь при очень быстром нагревании. Указаны в-ва, охарактеризованные через K, и т. пл. K в °C: *п*-ксилол, 66; $CHCl_3$, 83; *м*-ксилол, 85; 1-хлорбутан, 85; $CH_3COOC_2H_5$, 87; *цис*-1,2-дихлорэтилен, 88; CCl_4, 90; *н*-гексан, 92; диоксан, 93; циклогексан, 95; *н*-октан, 96. М. Ч.

19236. Производные сульфеновых кислот. XXI. Некоторые реакции β хлорвинил-2,4-динитрофенилсульфидов. Хараш, Ассони (Derivatives of sulfenic acids. XXI. Some reactions of β-chlorovinyl 2,4-dinitrophenyl sulfides. Kharasch Norman, Assony Steven J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3390—3391 (англ.)

Изучались р-ции окисления и десульфирования β-хлорвинил-2,4-динитрофенилсульфидов: $RClC{=}C{-}RSC_6H_3(NO_2)_2$ (I), где R=H, C_6H_5, CH_3, C_2H_5, полученных присоединением 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3SCl$ (II) к симметричным алкинам (РЖХим, 1953, 6436). I не реагирует с Br_2, повидимому, из-за совместного влияния Cl и 2,4-динитрофенилмеркаптогруппы на реакционную способность двойной связи. При окислении I (R=H)H_2O_2 образуется 2-хлорвинил-2′,4′-динитрофенилсульфон (III). Наличие двойной связи в III подтверждено образованием 6-хлор-3,4-диметил-Δ^3-циклогексенил-2′,4′-динитрофенилсульфона (IV), при р-ции с 2,3-диметилбутадиеном-1,3 (V) по Дильсу — Альдеру. Попытки конденсации I (R=H или C_6H_5) с V в аналогичных условиях были безуспешны. По аналогии с полученным ранее *транс*-продуктом присоединения II к алкенам для I, III и IV *транс*-конфигурация наиболее вероятна. Обработка I (R= C_6H_5) скелетным Ni в условиях десульфирования привела к образованию 1,2-дифенилэтана (VI). Р-р 0,50 *г* I (R=H) и 5 *мл* 30%-ной H_2O_2 в 25 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 15 мин. при 100° и оставляют при 20° на 12 час., нагревают 2 часа, оставшуюся H_2O_2 разлагают каталитически в присутствии Pt и к горячему р-ру добавляют воды до образования мути, получен III, выход 75%, т. пл. 122—123° (из CCl_4), мгновенно обесцвечивает $KMnO_4$ в ацетоне, не реагирует с Br_2 в CCl_4 даже при кипячении. 0,50 *г* III и 5 *мл* V в 30 *мл* C_6H_6 кипятят 48 час., получен IV, выход 58%, т. пл. 172—174° (разл., из абс. сп.), обесцвечивает р-р $KMnO_4$. Р-р 1,50 *г* I (R=C_6H_5) в 75 *мл* абс. C_2H_5OH кипятят 1,5 часа с ~15 *г* скелетного Ni, добавляют ещэ ~ 5 *г* Ni и кипятят 1,5 часа, получен VI, выход ~100%, т. пл. 48,5—49,5° (из водн. сп.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 3843. Р. С.

19237. Синтез и изучение N-бензилтиоамидов. Буде (Synthèse et étude de divers N-benzyl thiamides. Boudet Roger), Ann. chimie, 1955, **10**, jan.-févr., 178—224 (франц.)

Изучены способы получения и свойства N-бензилтиоамидов $RCSNR'CH_2C_6H_5$ (I). Найдено, что из известных способов получения тиоамидов наиболее пригодным для синтеза I является взаимодействие бензиламидов $RCONR'CH_2C_6H_5$ (II) с P_2S_5. Для получения II (R′=H) эквимолярную смесь бензиламина (III) и органич. к-ты нагревают до прекращения отгонки образующейся воды (~2 часа при R = алкил, 4—5 час. при R = арил), выход 90—100%. Для получения II (R′= алкил) к р-ру 0,2 моля II (R′= H) в 50 *мл* сухого ксилола прибавляют 0,1 *г-атома* Na, кипятят при размешивании 5 час., промывают C_6H_6 и высушивают в вакууме твердый осадок Na-производного, смешивают его с небольшим избытком (5—10%) галоидного алкила в 10-кратном объеме ксилола и нагревают на водяной бане при перемешивании ~2 часа, выход II 70—80%. Описаны следующие II (приводятся R, R′, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C): 2-ClC_6H_4, H, 92, —, 99—99,5; C_6H_5, C_2H_5, 70, 184—186/1,7, —, n_D^{22} 1,5755, d_{22} 1,082; CH_3, C_2H_5, 80, 149—150/11, —, n_D^{24} 1,5290, d_{24} 1,024. Для получения I к кипящему р-ру 20 *г* II в 100 *мл* сухого ксилола или тетралина прибавляют за 1 час небольшими порциями при энергичном размешивании 10 *г* P_2S_5, перемешивают еще 30 мин., очистку производят в зависимости от типа

тиоамида: при R = арил и R′= H продукт р-ции кристаллизуют из водн. спирта, выход ~80%, при R = алкил и R′= H фракционируют в вакууме и кристаллизуют из смеси C_6H_6 и петр. эфира, выход не выше 45%; при R′= алкил фракционируют в вакууме, выход ~70%. Описанным способом получены следующие кристаллич. **I** с R′= H (приведены R, выход в %, т. пл. в °C, испр.): C_6H_5 (**Ia**), 90, 85,5—86; 4-$NO_2C_6H_4$, 89, 100—100,5; 2-ClC_6H_4, 92, 67; 4-$CH_3C_6H_4$, 70, 87,5—88,5; 4-$CH_3OC_6H_4$ (**Iб**), 50, 98,7—99; H, 15, 68—68,2; CH_3 (**Iв**), 40, 73—73,2; C_2H_5, 30, 45—45,5; C_3H_7, —, 43—44, т. кип. 199—200°/14 *мм*; $(CH_3)_2CH$, 40, 47,5—48,3; C_5H_{11}, 30, 43—43,5, т. кип. 204—205°/17 *мм*. Получены кроме того жидкие **I** (перечислены R, R′, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, испр., n_D^{19}, d_{19}): C_6H_5, C_2H_5, 70, 209—210/3,5, 1,6310, 1,108; CH_3, C_2H_5, 70, 161—162/1,5, 1,6015, 1,068. **Iб** образует с CuCl соединение $C_9H_{11}NS \cdot CuCl$, т. пл. 151—152° (разл.). Кроме р-ции **II** с P_2S_5 испытаны другие способы получения **I**: а) нагреванием (170°, 2 часа) ArCH = $=NCH_2C_6H_5$ (1 моль) с серой (1 *г-атом*) и экстракцией смеси кипящим водн. спиртом получен **Ia** (выход 60%) и **Iб** (выход 40%); б) нагреванием (80°, 15 час.) эквимолярных кол-в **III** и соответствующего тиоамида получены **Ia** (выход 52%) и **Iв** (выход 60%). При взаимодействии **III** (10 *г*) с эквивалентным кол-вом CH_3COSH получена смесь 3 *г* **Iв** и 4,5 *г* $CH_3CONHCH_2C_6H_5$. Исходя из **I** (R′= H), способом, описанным выше для получения **II** (R′= алкил), синтезированы следующие тиоиминоэфиры $RC(SR') = NCH_2C_6H_5$ (**IV**) (перечислены R, R′, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, n_D и *d* (в скобках т-ра в °C)): CH_3, CH_3 (**IVa**), 56, 117—118/2,5, 1,5692; 1,042 (19); CH_3, C_2H_5, 52, 132—133/3, 1,5590, 1,023 (19); CH_3, C_3H_7 (**IVб**), 50, 132/3, 1,5525, 1,013 (20); CH_3, C_4H_9 (**IVв**), 45, 143—144/2,5 (150—151,5/4), 1,5513, 1,007 (22); C_6H_5, CH_3, 45, 181/2.5, 1,6150, 1,098 (21); C_6H_5, C_2H_5, 55, 179—180/3 (203—204/14), 1,5997, 1,072 (23); C_6H_5, C_3H_7 (**IVг**), 66, 189—189,5/4, 1,5960, 1,066 (21). Этим же способом получено **IV** (R = C_6H_5, R′= C_6H_5CO) (**IVд**), выход 45%, т. пл. 106,3—106,5° (из сп.). С сулемой **IVв** и **IVг** образуют аддукты $C_{13}H_{19}NS(HgCl_2)_6$ и $C_{17}H_{19}NS(HgCl_2)_{10}$ соответственно. Для синтеза **IV** использован также другой путь: смесь **I** (R′= H) кипятят 1—2 часа с небольшим избытком иодистого алкила, прибавляют воду и извлекают эфиром. Таким способом получены **IVa** (выход 75%), **IVб** (выход 85%) и **IV г** (выход 80%); кипячением (20 час.) 10 *г* **Ia** в 25 *мл* сухого ксилола с 6 *г* чистого C_6H_5COCl получен также **IVд**, выход 45%. При нагревании выше 250° ароматич. **I** разрушаются, образуя нитрилы, стильбен (**V**) и H_2S; алифатич. **I** при 250° распадаются на толуол, H_2S, NH_3 (а также небольшое кол-во **V** и бензонитрила (**VI**)). Ароматич. **I** не изменяются при действии щелочей и HCl (к-ты), но разб. кипящий р-р H_2SO_4 медленно разлагает их на **III** (или N-алкил-**III**) и органич. к-ту (а также немного S и SO_2). Эти же в-ва (за исключением S и SO_2; вместо них образуется H_2S) легко образуются из алифатич. **I** при действии как к-т, так и щелочей; N-алкилированные алифатич. **I** при этом одновременно обессериваются, с образованием соответствующего **II** (R′= алкил) и H_2S. При т-рах ниже 250° O_2 не действует на **I**; выше 250°, наряду с описанным выше термич. разложением, происходит расщепление **I** на органич. к-ту, **VI**, SO_2 и воду. Действие 1 моля SeO_2 на 2 моля **I** приводит к колич. образованию **II** (а также S и SeS_3); при увеличении кол-ва SeO_2 (3 : 2) образуются **VI**, органич. к-та, SeS_3, Se и вода. Действие на **I** других окислителей (H_2O_2, $KMnO_4$ щел. гипобромиты, $K_3Fe(CN)_6$) также приводит к образованию **II**. Соли Ag (нитрат, ацетат) и $HgCl_2$ также обессеривают **I**, превращая их в **II** (+ сульфид металла). Так же действуют Cl_2 и Br_2. Соли Pb, а также J_2, с **I** не реагируют. С щел. металлами (при кипячении в сухом р-рителе) **I** (R′= H) образуют производные типа $RC(SNa) = NCH_2C_6H_5$ (**VII**). Строение **VII** доказано их превращением в **IV** при взаимодействии с галоидными алкилами; кроме того, при гидролизе, наряду с регенерацией **I**, **VII** расщепляются на **III** и соль тиокислоты. При р-ции с солями Ag и Hg **IV** не образуют сернистых металлов. При окислении SeO_2 **IV** превращаются в **II** (R′= H), но, в отличие от р-ции с **I**, здесь образуется Se (вместо SeS_3) и дисульфид R′SSR. Те же в-ва (кроме Se) образуются из **IV** при действии J_2 в горячем водно-спирт. р-ре. O_2 воздуха легко окисляет **IV** с образованием бензамида и сернистого соединения неустановленного строения. При действии кипящей разб. HCl **IV** расщепляются на **III**, органич. к-ту и (вероятно) R′SH. При действии SeO_2 на **IV** (R′= ацил) образуются **II** (R′= H), $(C_6H_5COS)_2$ и Se. При гидролизе с разб. HCl **IV** (R′= ацил) превращаются в **III**, H_2S и смесь двух соответствующих органич. к-т. $AgNO_3$ дает с **IV** (R′= ацил) комплексное соединение, без примеси Ag_2S. При взаимодействии **I** (R′= H) с галоидными алкилами или ацилами образуются **IV**. А. Т.

19238. Изучение реакции сульфирования. XXXVI. О сульфирующей активности олеума. Спрысков А. А., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 9, 1731—1733

На примере сульфирования 1,3,5-нафталинтрисульфохлорида показано, что максим. сульфирующей активностью обладает олеум, содержащий 35—42% SO_3. По мнению автора активным сульфирующим агентом в олеуме низких и средних конц-ий является ион $H_3SO_4^+$, образующийся по схеме: $H_2S_2O_7 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HS_2O_7^-$. Сообщение XXXV см. РЖХим, 1956, 12859. В. С.

19239. Синтез нафтола AS — GR и других производных. XI. Хаяси, Ватанабэ, Окадзаки (ナフトール 類の合成．第 11 報林茂助．渡邊政明．岡崎光雄），有機合成化學協會誌， Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1953, **11**, № 5, 196—198 (япон.)

Соединения типа нафтола AS — GR получены конденсацией 2-оксиантраценкарбоновой-3 к-ты (**I**) с различными аминами в среде толуола (10-кратное кол-во от **I**); реакционную массу нагревали до 70°, медленно добавляли PCl_3 и кипятили до прекращения выделения HCl (газа) (5 час.), осадок обрабатывали р-ром Na_2CO_3 и разб. HCl. По этому способу получены: из **I** и *n*-толуидина *n*-толуидид **I**, выход ~54%, т. пл. 288—289° (из *о*-дихлорбензола); из **I** и *n*-хлоранилина — *n*-хлоранилид **I**, выход 43%, т. пл. 317—318° (из *о*-дихлорбензола); из **I** и *n*-нитроанилина — *n*-нитроанилид **I**, выход ~ 8%, т. пл. 266—268° (разл.) (после переосаждения из р-ра NaOH); из **I** и *м*-ксилидина — *м*-ксилидид **I**, выход 38%, т. пл. 278—280° (из *о*-дихлорбензола). Н. С.

19240. Синтез некоторых производных флуорена. Кинг, Мелцер, Доци (The synthesis of some fluorene derivatives. King John A., Meltzer Robert I., Doczi John), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2217—2223 (англ.)

С целью синтеза аналогов амидона со скелетом флуорена алкилированием 9-карбэтоксифлуорена (**I**) посредством β-диметиламиноэтилхлорида (**II**), γ- (**III**) и β-диметиламинопропилхлорида (**IV**) получены соответственно 9-(β-диметиламиноэтил)- (**V**), 9-(γ-диметиламинопропил)- (**VI**) и 9-(β-диметиламинопропил)-9-карбэтоксифлуорен (**VII**). При действии C_2H_5MgBr на **V** и **VI** образовались не искомые ацилпроизводные, а 9-(β-диметиламиноэтил)-(**VIII**) и 9-(β-диметиламинопропил)-9-формилфлуорен (**IX**). Приведены сообра-

жения о механизме восстановления $COOC_2H_5$-группы посредством C_2H_5MgBr. Строение **VIII** и **IX** подтверждено ИК-спектром. Восстановление **VIII** щел. р-ром Ag_2O приводит к 9-(β-диметиламиноэтил)-флуорену (**X**), который получен также щел. гидролизом **V**. Щел. гидролиз **VI** и **VII** дал соответственно 9-γ-(**XI**) и 9-(β-диметиламинопропил)-флуорен (**XII**). **XI** и **XII** получены также прямым алкилированием флуорена в присутствии $NaNH_2$. Попытка ацилировать **X** не имела успеха. 9-Этоксалилфлуорен (**XIII**) алкилируется посредством **IV** с трудом. Р-ция проходит по O и образуется этиловый эфир 9-флуоренилиден-β-диметиламинопропилоксиуксусной к-ты (**XIV**); строение **XIV** подтверждено ИК-спектром. Ацилирование флуорениллития (**XV**) дало 9,9-дипропионилфлуорен (**XVI**) (при ~20°) или 9-пропионилфлуорен (**XVII**) (при кипячении) с низкими выходами. 9-(β-Диметиламиноэтил)-9-цианфлуорен (**XVIII**) при р-ции с C_2H_5MgBr (ксилол, 120—130°, 3 часа), теряет CN-группу и переходит в **X**. Полученные соединения не обнаружили обезболивающего действия типа морфина. **VI** и **VIII** обнаружили противосудорожную активность (судороги вызывались гистамином и ацетилхолином). К р-ру 0,096 моля **I** в 170 *мл* эфира (в атмосфере H_2) прибавляют 0,101 моля измельченного K, затем 0,1 моля спирта, после растворения K к кипящему р-ру прибавляют 0,5 часа 0,123 моля **III** в 200 *мл* C_6H_6, через 2,5 часа разлагают водой, р-ритель отгоняют при 1 *мм*, р-р остатка в эфире экстрагируют разб. HCl, кислый р-р подщелачивают и экстрагируют эфиром, через эфирный р-р пропускают сухой HCl, получают хлоргидрат (ХГ) **VI**, выход 35%, т. пл. 147° (из диоксана-этилацетата). Аналогично получены: ХГ **V**, выход 45%, т. пл. 153°, основание, т. кип. 165—167°/1 *мм*; ХГ **VII**, выход 18%, т. пл. 221° (из диоксана). Смесь C_2H_5MgBr (из 0,018 моля C_2H_5Br и 0,024 моля Mg) в 65 *мл* эфира и 0,022 моля **V** в 50 *мл* эфира кипятят 0,5 часа, выделяют обычно ХГ **VIII**, выход 20%, т. пл. 189° (из диоксана-эф. и этилацетата). Аналогично из 0,02 моля **VII** в 50 *мл* толуола, 0,0235 моля Mg и 0,0238 моля C_2H_5Br в 25 *мл* эфира (кипячение 1,5 часа) получают ХГ **IX**, выход 20%, т. пл. 181—182° (из этилацетата). 0,72 моля флуорена (**XIX**) в 250 *мл* толуола кипятят 1,5 часа с 0,575 моля $NaNH_2$, прибавляют **II** (из 0,395 моля ХГ **II**) в 150 *мл* толуола, кипятят 4 часа, разлагают 4 н. HCl, промывают органич. слой разб. HCl, водн. р-р подщелачивают и экстрагируют эфиром **X**, выход 41% (неочищ.), т.кип. 156—165°/2 *мм*; перхлорат (ПХ), т. пл. 206—208°; **X**, т. кип. 153—154°/1,7 *мм*; n_D^{28} 1,5970. Смесь 0,013 моля ХГ **VIII**, 20 *мл* воды, Ag_2O (из 0,0006 моля $AgNO_3$), 5 *мл* 0,16 н. NaOH и 25 *мл* спирта нагревают 1,5 часа при ~100°, прибавляют 1 *мл* 5 н. NaOH и нагревают 1,5 часа, упаривая до объема 5 *мл*, фильтруют, упаривают, выделяют **X** в виде ПХ; пикрат **X**, т. пл. 173—175°. 8,3 *г* **VII**, 10 *г* NaOH, 10 *мл* воды и 90 *мл* спирта, кипятят 5 час., выпаривают и экстрагируют эфиром **XII**; т. кип. 165—169°/2,5 *мм*; ХГ, т. пл. 256—257,5° (из сп.). 9-(β-диэтиламиноэтил)-флуорен (очищен через ПХ), т. кип. 165°/1 *мм*; n_D^{28} 1,5800; ПХ, т. пл. 181,5—182,5° (из сп.). 9-(β-морфолиноэтил)-флуорен (очищен через пикрат), т. кип. 195—198°/1 *мм*; n_D^{22} 1,6040; пикрат, т. пл. 181—182° (из ацетона); ПХ, т. пл. 186—188° (из сп.). **XI**, т. кип. 184—205°/4,5 *мм* (неочищ.); ХГ, т. пл. 187—188,5° (из сп.). **XIII** получен по описанному способу для метилового эфира (Kuhn R., Levy Z., Ber., 1928, **61**, 2240), выход 90%, т. пл. 74—76°. К р-ру 0,0094 моля **XIII** и 0,0102 моля K в 100 *мл* C_6H_6 и 0,0096 моля абс. спирта, прибавляют 0,0082 моля **IV**, кипятят 1 час, прибавляют 10 *мл* спирта, разлагают водой, выделяют **XIV** в виде ХГ, т. пл. 181° (из сп.-эф.; диоксан-эф.). Р-р **XV** (0,283 моля **XIX**, 1 моль Li и 0,51 моля C_4H_9Cl в 200 *мл* эфира) прибавляют по каплям к 0,65 моля C_2H_5COCl в 100 *мл* эфира при 20°, через ~12 час. разлагают водой, выделяют **XVI**, выход 10%, т. кип. 182—184°/1,5—2 *мм*; т. пл. 80° (из лигр.). Аналогично (двукратный избыток C_2H_5COCl) получают **XVII**, выход 10%, т. кип. 145—180°/3 *мм*, т. пл. 103—104° (из лигр.); оксим, т. пл. 240° (из водн. сп.). Дегидратацией оксима 9-формилфлуорена при помощи $SOCl_2$ (Wislicenus W., Russ. K., Ber., 1910, **43**, 2719) получают 9-цианфлуорен (**XX**), выход 53%, т. пл. 151—152°. **XX** алкилируют при 75—80° посредством **II**, получают **XVIII**; ХГ, т. пл. 253° (из сп.). Е. К.

19241. 3,6-Дизамещенные флуорены. Часть III. Флуореновые аналоги гидрола Михлера, малахитовой зелени и кристаллвиолета. Баркер, Баркер (3 · 6-Disubstituted fluorenes. Part III. Fluorene analogues of Michler's hydrol, malachite-green and crystal-violet. Barker A., Barker C. C.), J. Chem. Soc., 1954, Apr., 1307—1309 (англ.)

3,6-*бис*-диметиламинофлуоренол-9 (**I**) (аналог гидрола Михлера), 3,6-*бис*-диметиламино-9-фенилфлуоренол-9 (**II**) (аналог малахитовой зелени) и 3,6-*бис*-диметиламино-9-*п*-диметиламинофенилфлуорен (**III**) (аналог кристаллвиолета) приготовлены, исходя из 3,6-*бис*-диметиламинофлуоренона (**IV**). Смесь 9 *г* 3,6-диаминофлуорена (см. Часть II РЖХим, 1955, 21196) и 9 *мл* $(CH_3)_3PO_4$ нагревают 30 мин. при 160—170° и 30 мин. при 190—200°, получен 3,6-*бис*-диметиламинофлуорен (**V**), выход 4,7 *г*, т. пл. 147—149° (из сп., после возгонки при 140—150°/10^{-3} *мм*). **IV** получен кипячением 75 мин. смеси 2 *г* хлоранила, 1 *г* **V** и 40 *мл* спирта и очищен хроматографированием на Al_2O_3, выход 0,7 *г*, т. пл. 250—252°. 3,5 *г* 3%-ной амальгамы Na, 0,5 *г* **IV** и 30 *мл* спирта перемешивают и кипятят 1 час, выход **I** 0,38 *г*, т. пл. 190—191°. **I** более реакционноспособен, чем гидрол Михлера (разлагается при перекристаллизации, при кипячении в C_6H_6 с углем образуется **IV**). В спирт. р-ре HCl подобно **V** показывал поглощение в области 200—400 *mμ*. 0,5 *г* **IV** добавляют к нагретому р-ру C_6H_5MgBr, получено 0,24 *г* **II**, т. пл. 209—210° (из бзл.-петр. эф. и ацетона). *п*-Диметиламинофениллитий приготовлен из 0,76 *г* Li и 10 *г* *п*-бром-N-диметиланилина в 30 *мл* эфира; 2,3 *мл* р-ра добавлено к смеси 50 *мл* C_6H_6 и 0,4 *г* **IV** в атмосфере N_2, через 30 мин. добавили воду и выделили 0,41 *г* **III**, т. пл. 196—198° (из сп.). Р-р **III** в CH_3COOH при разбавлении водой окрашивался в более интенсивный фиолетовый цвет, вероятно, вследствие полимеризации. Приведены УФ-спектры **II**, **III** и **IV**, а также несимметричного аналога малахитовой зелени — 3-диметиламино-9-*п*-диметиламинофенилфлуоренола-9 в CH_3COOH; обнаружен большой батохромный сдвиг по сравнению с трифенилметановыми аналогами. О. Г.

19242. 1,5-дизамещенные аценафтены. 5-мезитоилаценафтенуксусная-1 кислота. Фьюсон, Фрей (1,5-Disubstituted acenaphthenes. 5-Mesitoyl-1-acenaphtheneacetic acid. Fuson Reynold C., Frey Sheldon E.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 5, 810—816 (англ.)

Описан синтез 5-мезитоилаценафтенуксусной-1 к-ты (**I**), 5-нитроаценафтилена (**II**) и 1,5-дизамещ. аценафтена из 1,5-дибромаценафтена (**III**). Строение **III** доказано заменой Br в положении 1 на ацетоксигруппу, гидролизом полученного в-ва до соответствующего спирта и окислением последнего в 5-бромаценафтенон (**IV**), который получен также циклизацией 4-бромнафталинуксусной-1 к-ты (**V**). **I** получают из **III** двумя путями: или р-цией с этиловым эфиром ацетоуксусной к-ты (**VI**) с образованием 1-ацетонил-5-бромаценафтена (**VII**) через диоксолан (**VIII**) и 1-ацетонил-5-

мезитоилаценафтен (IX), или через 1-бром-5-мезитоил-аценафтен (X). Бромированием 35 *г* 1-ацетоксиаценафтена 26,4 *г* Br_2 в лед. CH_3COOH получают III, иглы, т. пл. 117,5—120,5° (из петр. эф.). К р-ру C_2H_5ONa (из 3,96 *г* Na и 100 *мл* абс. спирта) добавляют 22,4 *г* **VI**, смесь кипятят 15 мин., затем охлаждают льдом и прибавляют р-р 26,88 *г* **III** в 115 *мл* эфира+140 *мл* C_6H_6 и оставляют 40 час. на холоду, затем кипятят 4 часа, отгоняют р-ритель и остаток обрабатывают 300 *мл*, 1,2 н. HCl и 3×75 *мл* эфира. Эфир. р-р промывают 75 *мл* воды, упаривают до 33 *мл* и при размешивании приливают к кипящему р-ру 70 *г* KOH в 370 *мл* воды, нагревают 5 час. при 95—105° и экстрагируют эфиром. **VII**, выход 75%, т. пл. 61—62,5° (из петр. эф.). 1 *г* **VII** обрабатывают р-ром KClO (из 15 *г* $Ca(ClO)_2$) при нагревании (60—90°, 1 час), получают 4-бромнафталевый ангидрид, т. пл. 221,5—223° (из разб. CH_3COOH). 6,31 *г* **VII**, 20 *мл* $(CH_2OH)_2$, 100 *мл* толуола и 0,6 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot 1H_2O$ кипятят 17 час., отгоняя постепенно $(CH_2OH)_2$ и воду. К остатку прибавляют 4 *г* K_2CO_3, 50 *мл* воды и отгонкой толуола получают **VIII**, выход 86%, т. кип. 190—193°/0,6—0,7 *мм*; n_D^{23} 1,6122. **VIII** превращается в **VII** при нагревании р-ра **VIII** в 50%-ном спирте с небольшим кол-вом HCl (к-ты). К р-ру 6,7 *г* **VIII** в 150 *мл* абс. эфира приливают (10 мин.) р-р 0,042 моля *н*-C_4H_9Li в эфире, после перемешивания 20 мин. и кипячения 20 мин. охлаждают до —50° в атмосфере N_2 и прибавляют 17 *г* мезитоилхлорида в 30 *мл* эфира; охлаждают еще 90 мин., перемешивают 5 час. при 20° и выливают на смесь 30 *г* льда и 30 *мл* конц. HCl (к-ты). Эфирный р-р промывают р-ром $NaHCO_3$, получают **IX**. Аналогично получению **VII** из 16,95 *г* **X** получают **IX**, выход 57%, т. пл. 146—150° (из сп.), λ 1723, 1651 *см*$^{-1}$. Окислительным расщеплением 2,14 *г* **IX** получают 0,05 *г* **I**, желтые кристаллы, т. пл. 205—208° (из этилацетата), λ 1706, 1655 *см*$^{-1}$. Эфир из 9,6 *г* малонового эфира и 11,37 *г* **X** гидролизуют водн. р-ром KOH, декарбоксилируют полученную к-ту нагреванием с конц. HCl в лед. CH_3COOH и осаждают разбавлением водой **I**, выход 74%, Li-производное **VIII** приготовляют аналогично синтезу **IX** и выливают на твердую CO_2, получают 1-ацетонилаценафтенкарбоновую-5 к-ту (**XI**), выход 63%, т. пл. 193,5—196° (из сп.). Бромированием 1-нафталинуксусной к-ты в лед. CH_3COOH получают **V**, выход 26%, т. пл. 173—177°; амид **V**, иглы, т. пл. 196,5—198,5° (из сп.). К р-ру 9,6 *г* хлорангидрида **V** (из 8,3 *г* **V** и 6,5 *г* PCl_5) в 20 *мл* CS_2 добавляют (10 мин.) смесь 6 *г* $AlCl_3$ в 20 *мл* CS_2, кипятят 90 мин. и охлаждают; разложением комплекса разб. HCl (к-той) получают **IV**, выход 55%, т. пл. 173—177° (из бзл.). Из 26,84 *г* **III** получают 5-бромаценафтенуксусную к-ту (**XII**), выход 62%, т. пл. 150,5—152°; амид **XII**, т. пл. 163,5—165,5° (из 50%-ного сп.). Восстановлением $LiAlH_4$ 2,91 *г* **XII** получают 1-(2-оксиэтил)-5-бромаценафтен (**XIII**), выход 81%, т. пл. 86,5—89,5° (из бзл.+петр. эф. 1 : 2). 4,15 *г* **XIII**, 5 *мл* 48%-ной HBr и 6 капель конц. H_2SO_4 кипятят 1 час, экстрагируют эфиром, получают 1-(2-бромэтил)-5-бромаценафтен (**XIV**), выход 57%, т. кип. 173—194°/0,35—0,40 *мм*, т. пл. 65—67° (из сп.). Р-р 15,03 *г* **XIV** в 400 *мл* абс. спирта добавляют к р-ру C_2H_5ONa (из 8 *г* Na и 300 *мл* сп.) и кипятят 4 часа, отгоняют р-ритель и эфиром выделяют 1-(2-этоксиэтил)-5-бромаценафтен, выход 88,5%, т. кип. 146—156°/0,25 *мм*, n_D^{20} 1,6140. 8,31 *г* **XIII**, 8,37 *г* трифенилхлорметана и 75 *мл* C_5H_5N кипятят 1 час, осаждением водой выделяют 1-(2-трифенилметоксиэтил)-5-бромаценафтен, выход 51%, т. пл. 144,5—146,5° (из ацетона). 5,26 *г* **XIII**, 0,43 *г* Na и 30 *мл* толуола кипятят 20 мин., смешивают с р-ром 3,85 *г* бромистого *n*-хлорбензила в 20 *мл* толуола, кипятят 2 часа и экстрагируют эфиром; 1-[2-(*n*-хлорбензилокси)-этил]-5-бромаценафтен, выход 23,8%, т. кип. 207—246°/0,25—0,3 *мм*, т. пл. 74—76° (из петр. эф.). Ацилированием по Гриньяру 2,33 *г* 5-бромаценафтена (**XV**) с 3,46 *г* мезитоилхлорида получают 5-мезитоилаценафтен (**XVI**). Аналогично с получением **IX** из **VIII**, из 6,23 *г* **XV** получают **XVI**, выход 10,9%, т. пл. 175—179° (из метилэтилкетона). Нитрованием 30,2 *г* аценафтена получают 5-нитроаценафтен, выход 61%, т. пл. 103—104,5°, бромированием которого N-бромсукцинимидом получают 1-бром-5-нитроаценафтен, выход 28,8%, желтые кристаллы, т. пл. 137—140° (из петр. эф.). 2,8 *г* последнего и 15 *мл* C_5H_5N нагревают 5 час. при ~100° и кипятят 2 часа, получают **II**, выход 60%, красные иглы, т. пл. 113—114,5° (из сп.). При кипячении (36 час.) 1-мезитоилнафталина или **XVI** с 85%-ной H_3PO_4 получают нафталин (выход 75%) и аценафтен (выход 81%) соответственно. Все т-ры плавления исправлены. Т. К.

19243. О взаимодействии β-хлорвинилкетонов с антраценом. Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Кочетков Н. К., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 5, 817—822

Показано, что β-хлорвинилкетоны RCOCH = CHCl (**I**, R = CH_3, C_3H_7, C_5H_{11}, C_6H_5) в присутствии эквимолярных кол-в $SnCl_4$ вступают в р-цию с антраценом (**II**) по схеме диенового синтеза, давая α-хлор-β-ацил-α,β-*эндо*-9,10-дигидроантраценилэтаны (**III**) с выходами 70—80%. В качестве катализаторов диеновой конденсации **I** с **II** могут быть использованы катализаторы р-ции Фриделя — Крафтса, однако $SnCl_4$ дает лучшие результаты. Действие сухого HCl (газа) на **I** (R = C_6H_5) и **II** в кипящем ксилоле (10 час.) приводит к образованию **III** (R = C_3H_5) с выходом 17%; при отсутствии катализаторов **I** (R = CH_3) и **II** в толуоле (кипячение 5 час.) не дают **III** (R = CH_3). Строение аддуктов **III** доказано одинаковым характером кривых УФ-спектров поглощения **III** (R = CH_3), ($\lambda_{макс}$ 266), аддукта малеинового ангидрида с **II** ($\lambda_{макс}$ 273) и образованием антрахинона при окислении **III** $KMnO_4$. При действии щелочей на **III** образуются α-ацил-α,β-*эндо*-9,10-дигидроантраценилэтилены (**IV**). Р-ция **III** (R = C_3H_5) с $NH(C_2H_5)_2$ приводит к смеси **IV** (R = C_6H_5) и α-диэтиламино-β-бензоил-α,β-*эндо*-9,10-дигидроантраценилэтана (**V**); действие спирт. NaOH на **III** (R = CH_3) дает α-этокси-β-ацетил-α,β-*эндо*-9,10-дигидроантраценилэтан (**VI**). При нагревании выше 200° **III** распадаются с выделением **II**. К р-ру 12,8 *г* **II** и 7,5 *г* **I** (R = CH_3) в 200 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют по каплям 19 *г* $SnCl_4$; через 5 час. приливают при 0° разб. HCl, бензольный р-р промывают р-ром Na_2CO_3, водой и сушат; удалением р-рителя в вакууме выделяют **III** (R = CH_3), выход 87,6%, т. пл. 145° (из CH_3COOH); азин, т. пл. 162—164° (разл.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 278° (из лед. CH_3COOH). Аналогично получают: **III** (R = C_3H_7), выход 84,4%, т. пл. 93—94° (из CH_3COOH, затем из ацетона); **III** (R = C_5H_{11}) выход 70,1%, т. пл. 82° (из CH_3COOH и ацетона); **III** (R = C_6H_5), 80,6%, т. пл. 184—186° (из CH_3COOH и ацетона). К р-ру 4,2 *г* **III** (R = CH_3) в 100 *мл* абс. эфира добавляют 6 *г* NaOH, смесь встряхивают 10 час., фильтруют, отгонкой р-рителя выделяют **IV** (R = CH_3), выход 76,9%, т. пл. 174—175° (из абс. ацетона). Сходным образом синтезируют **IV** (R = C_3H_7), выход 79,5%, т. пл. 152—153° (из абс. ацетона), и **IV** (R = C_5H_{11}), выход 96%, вязкое масло, n_D^{33} 1,5900. Смесь **III** (R = C_6H_5) и 50 *мл* $NH(C_2H_5)_2$ ки-

пятят 2 часа, через сутки $NH(C_2H_5)_2$ отгоняют, к остатку добавляют 100—150 *мл* 5%-ной HCl, извлекают эфиром **IV** ($R = C_6H_5$), выход 26,3%, т. пл. 162—163° (из безводн. ацетона); водн. р-р подщелачивают 10%-ным NaOH, выпадает **V**, выход 64,3%, т. пл. 52—54° (из водн. CH_3OH); пикрат, т. пл. 187—188° (из CH_3OH). Смесь 0,88 *г* **III** ($R = CH_3$) и 0,6 *г* NaOH в 15 *мл* C_2H_5OH встряхивают 3 часа при $\sim$20°, выливают в воду, выпадает **VI**, выход 87,8%, т. пл. 162—164° (из ацетона).

А. Х.

19244. Изучение дикарбоновых кислот амино- и диаминоантрахинона. Хопф, Фукс, Эйзенман (Zur Kenntnis der Amino- und Diamino-anthrachinon-dicarbonsäuren. Hopff Heinrich, Fuchs Julius, Eisenmann Karl Heinz), Liebigs Ann. Chem., 1954, **585**, № 3, 161—182 (нем.)

Описан синтез ряда моно- и дикарбоновых к-т амино- и диаминопроизводных антрахинона (**I**). Из 1-амино-2,4-дибром-**I** (**II**) обменной р-цией с $Cu_2(CN)_2$ и омылением получают 1-аминоантрахинондикарбоновую-2,4 к-ту (**III**), а р-цией Зандмейера 1-циан-2,4-дибром-**I** (**IV**), который последующим замещением с $Cu_2(CN)_2$, омылением и аминированием превращают в 2-аминоатрахинондикарбоновую-1,4 к-ту (**V**). **IV** с *n*-толуолсульфамидом (**VI**) образует 1-циан-3-бром-4-(*n*-толуолсульфамидо)-**I** (**VII**), который путем гидролиза, обмена Br на CN, одновременного декарбоксилирования и омыления превращают в 1-аминоантрахинонкарбоновую-3 к-ту (**VIII**). Из 2-амино-1,3-дибром-**I** (**IX**) с $Cu_2(CN)_2$ в C_5H_5N получают 2-амино-1,3-дициан-**I** (**X**), который при омылении Na_2CO_3 дает очень немного растворимого в щелочи в-ва, вероятно 2-аминоантрахинондикарбоновую-1,3 к-ту (**XI**). Из 1-амино-2-бромантрахинонкарбоновой-4 к-ты (**XII**) при высокой т-ре с водн. NH_3 получают 1,2-диаминоантрахинонкарбоновую-4 к-ту (**XIII**), наряду с антримидом (**XIV**). Попытка получения **XIII** из **XII** путем замещения Br при действии **VI** в воде или $C_6H_5NO_2$ была неудачна. Этиловый эфир **XII** не реагирует ни с фталимидом-K, ни с **VI**. Окисление 1,5-динитро-2,6-диметил-**I** (**XV**) и последующее восстановление образовавшейся 1,5-динитроантрахинондикарбоновой-2,6 к-ты (**XVI**) приводит к 1,5-диаминоантрахинондикарбоновой-2,6 к-те (**XVII**). 1,8-диаминоантрахинондикарбоновую-2,7 к-ту (**XVIII**) получают аналогично. Из 1,5-диамино-2,4,6,8-тетрабром-**I** (**XIX**) получен 1,3,5,7-тетрабром-**I** (**XX**), из которого р-цией с **VI**, гидролизом полученного продукта, заменой стоящих в орто-положении атомов Br на CN и омылением получают 1,5-диаминоантрахинондикарбоновую-3,7 к-ту (**XXI**). 1,8-диаминоантрахинондикарбоновую 3,6 к-ту (**XXII**) получают аналогично из 1,8-диамино-2,4,5,7-тетрабром-**I** (**XXIII**). 3,7-диаминоантрахинондикарбоновую-1,5 к-ту (**XXIV**) и 3,6-диаминоантрахинондикарбоновую-1,8 к-ту (**XXV**) получают из **XX** и 1,3,6,8-тетрабром-**I** (**XXVI**), соответственно, заменой двух атомов Br на CN, омылением и аминированием путем нагревания с 25% NH_3 в автоклаве. Попытка получить 1,4-диаминоантрахинондикарбоновую-2,3 к-ту нитрованием и последующим окислением 2,3-диметил-**I** была неудачна. 38 *г* **II**, 9,5 *г* $Cu_2(CN)_2$ и 150 *мл* безводн. C_5H_5N кипятят 10 час., охлаждают, выливают в воду, осадок промывают конц. NH_4OH и кипятят с 3%-ной HNO_3, получают 1-амино-2-бром-4-циан-**I** (**XXVII**), выход 85%, красно-коричневые иглы, т. пл. 271—273° (из $C_6H_5NO_2$). 10 *г* **XXVII**, 3 *г* $Cu_2(CN)_2$ и 70 *мл* C_5H_5N нагревают в автоклаве 20 час. при 190—200°, обрабатывают аналогично предыдущему, высушивают и возгонкой при 10 *мм* получают 1-амино-2,4-дициан-**I** (**XXVIII**), выход 33,5%, оранжевые иглы, т. пл. >350° (из $C_6H_5NO_2$). Р-р 2 *г* **XXVIII** в 40 *мл* 80%-ной H_2SO_4 нагревают 12 час. при 100—110°, выливают на лед, осадок растворяют при 100° в разб. р-ре NaOH и подкислением HCl (к-та) выделяют **III**, выход 79%, красно-оранжевые иглы, т. пл. 323—325° (из $C_6H_5NO_2$). 38,1 *г* **II** растворяют при 100° в 200 *мл* конц. H_2SO_4 и по охлаждении диазотируют прибавлением 8 *г* тонко растертого $NaNO_2$ при т-ре не выше 30°, добавляют 100 *г* льда и выдерживают 1 час при 20°, затем добавляют еще лед до начала выпадения сульфата диазония (**XXIX**), через 4 часа выливают в воду, фильтруют и промывают насыщ. р-ром Na_2SO_4. Пасту **XXIX** суспендируют в воде и при 45—50° вносят в р-р 46 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 50 *г* KCN в 300 *мл* воды, доведенной прибавлением разб. H_2SO_4 до pH 6—7, перемешивают 0,5 часа при 75—80°, фильтруют, осадок дважды кипятят с разб. HNO_3 и очищают суспендированием в 350 *мл* лед. CH_3COOH и окислением водн. р-ром CrO_3 при 60—70°, получают **IV**, выход 49%, желтые иглы, т. пл. 267—269° (из лед. CH_3COOH). Упариванием фильтрата, полученного при окислении **IV** CrO_3, выделяют 1,5 *г* 2,4-диброминантрахинонкарбоксиамида-1, зеленовато-желтые иглы, т. пл. 296—298° (разл.; из *о*-$C_6H_4Cl_2$). Обрабатывают **XXIX** $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и KCN при другой величине pH (без подкисления), кипятят до выделения N_2, подкисляют разб. H_2SO_4 и фильтруют горячим; осадок кипятят с разб. HNO_3, фильтруют и промывают горячей водой. Фильтраты соединяют и подкислением HCl (к-та) выделяют 1—2 *г* 1-циан-2-бром-4-окси-**I**, желтые иглы, т. пл. 312° (разл., из лед. CH_3COOH). 30 *г* **IV** и 7,5 *г* $Cu_2(CN)_2$ в 150 *мл* $C_6H_5CH_2CN$ нагревают 5 час. при 125—130°, охлаждают, прибавляют 250 *мл* CH_3OH, фильтрованием и кипячением осадка с разб. HNO_3 выделяют 25,7 *г* 1,4-дициан-2-бром-**I** (**XXX**), желтые иглы, т. пл. >350° (из конц. HNO_3 и $C_6H_3Cl_3$). 20 *г* **XXX** растворяют в 200 *мл* кипящей 80%-ной H_2SO_4, охлаждают, выливают на воду, выделяют 2-бромантрахинондикарбоновую-1,4 к-ту (**XXXI**), выход 78%, желтоватые иглы, т. пл. 300° (из конц. HNO_3). Нагревают в автоклаве 2 *г* **XXXI**, 100 *мл* конц. NH_4OH и немного $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 6 час. при 120—130°, фильтруют, удаляют кипячением NH_3, подкисляют HCl (к-та) и переосаждением из разб. NaOH выделяют **V**, выход 88%, оранжевые иглы. Сульфат диазония, полученный из 11,5 *г* 1-амино-2-бромантрахинонкарбоновой-4 к-ты, 3 *г* $NaNO_2$, 70 *мл* конц. H_2SO_4 и 20 *г* льда вносят в р-р 15 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 17 *г* KCN и 100 *мл* воды и далее аналогично получению **IV** (сульфат диазония высаливается Na_2SO_4 и р-р Зандмейера не подкисляется), получают 1-циан-2-бромантрахинонкарбоновую-4 к-ту, выход 55%, т. пл. 300—302° (из лед. CH_3COOH). 30 *г* **IV**, 13,8 *г*, **VI**, 7,8 *г* безводн. CH_3COOK и 0,5 *г* $Cu(CH_3COO)_2$ в 420 *мл* безводн. *изо*-$C_5H_{11}OH$ кипятят 1,5 часа при размешивании, охлаждают, прибавляют равный объем CH_3OH и получают **VII**, выход 90%, лимонно-желтые иглы, т. пл. 290—292° (из *о*-$C_6H_4Cl_2$). 20 *г* **VII** нагревают 10 мин. при 50° с 200 *мл* конц. H_2SO_4, выливают в ледяную воду и получают 14,3 *г* амида 4-амино-2-бромантрахинонкарбоновой-1 к-ты (**XXXII** — к-та), красно-оранжевые иглы, т. пл. > 300° (из C_6H_5CN). 20 *г* амида **XXXII** нагревают (10 час., 100—110°) с 200 *мл* 80%-ной H_2SO_4, выливают в воду, фильтруют, переосаждением из разб. р-ра NaOH выделяют **XXXII**, выход 91%, красно-оранжевые иглы, т. пл. $\sim$ 350° (нечетко, из $C_6H_5NO_2$). 5 *г* **XXXII**, 2 *г* $(Cu)_2CN_2$ и 50 *мл* безводн. C_5H_5N нагревают 20 час. в автоклаве при 190—200°, выливают в воду, фильтруют от примесей, промывают и после кипячения с разб. HNO_3 возгоняют при 10 *мм*, получают 1-амино-3-циан-**I** (**XXXIII**), выход 30,8%, красные иглы, т. пл. 263—264° (из толуола). **XXXIII** получают (выход 41,5%) также нагреванием 10 *г*

1-амино-3-бром-I, 4 г $Cu_2(CN)_2$ и 70 мл C_5H_5N в автоклаве при 190—200°. Нагреванием 2 г **XXXIII** с 20 мл 80%-ной H_2SO_4 (100—110°, 10 час.), получают **VIII**, выход 100%, красные иглы, т.пл. 338—340° (из лед. CH_3COOH). 20 **XXVII** в 200 мл 80%-ной H_2SO_4 (100—110°, 12 час.) дают **XII**, выход 83%, красно-коричневые иглы, т. пл. 264° (разл., из лед. CH_3COOH). Кипячением 5 г **XII** с 125 мл абс. спирта и 7,5 мл конц. H_2SO_4 24 часа получают этиловый эфир **XII**, выход 96%, т. пл. 197—198° (из сп.). 2 г **XII** в 100 мл конц. NH_4OH в присутствии $CuSO_4$ нагревают в автоклаве при 150—160° 15 час. и выделяют **XIII**, выход 61%, темнофиолетовые иглы. Растворяют 15 г **XV** в 500 мл 98—100%-ной HNO_3 при 55—60°, вносят (30 мин.) 20 г CrO_3, размешивают еще 2 часа при 55—60°, выливают в воду, фильтруют, осадок кипятят с конц. HCl для удаления Cr_2O_3 и разбавляют водой, получают **XVI**, выход 95%, желтые иглы, т. пл. >350° (из диметилформамида). Аналогично, применяя 10 г CrO_3, получают 1,5-динитро-2-метилантрахинонкарбоновую-6 к-ту, выход 70%, т. пл. >350°. 1 г **XVI** растворяют в 100 мл 2 н. NaOH и прибавляют при 20° 4 г Na-гидросульфита; пропускают воздух (30 мин.), подкисляют HCl (к-та) и получают **XVII**, выход 100%, красные хлопья, т. пл. >350°. Аналогично **XVI** из 15 г 1-8-динитро-2,7-диметил-I и 300 мл HNO_3 получают 1,8-динитроантрахинондикарбоновую-2,7 к-ту (**XXXIV**), выход 89%, желтые иглы, т. пл. >350°. Аналогично **XVII**, получают **XVIII**, выход 100%, т. пл. > 350°. К р-ру 50 г **XIX** в 250 мл конц. H_2SO_4 при 20—25° прибавляют 13,5 г $NaNO_2$, затем вносят 250 г льда при т-ре <40° и оставляют стоять 30 мин. при 20°. Разбавляют до 1 л льдом, через 10 мин. отфильтровывают *бис*-диазонийсульфат, промывают при 0° 100 мл насыщ. р-ра Na_2SO_4 и вносят в суспензию 15 г Cu_2O в 500 мл спирта; по окончании выделения N_2 кипятят 10 мин., охлаждают, фильтруют и кипятят осадок с 10%-ной HNO_3 и затем обрабатывают в 250 мл лед. CH_3COOH 5 г CrO_3, оставляют на 16 час., прибавляют еще CrO_3, кипятят 10 мин., охлаждают и получают **XX**, выход 87%, желтые иглы, т. пл. 273—275° (из *о*-$C_6H_4Cl_2$). 10 г **XX**, 9,5 г **VI**, 7 г CH_3COOK и немного $Cu(CH_3COO)_2$ и 200 мл безводн. $C_5H_{11}OH$ кипятят 3 часа при размешивании, охлаждают, осадок кипятят с водой и выделяют 1,5-*бис*-(*п*-толуолсульфамидо)-3,7-дибром-I (**XXXV**), выход 96%, желтые иглы, т. пл. >350° (из $C_6H_5NO_2$). Нагревают 15 г **XXXV** с 250 мл конц. H_2SO_4 4—5 час. при 100°, выливанием фильтрата в воду выделяют 1,5-диамино-3,7-дибром-I (**XXXVI**), выход 98%, красно-коричневые иглы, т. пл. >350° (из $C_6H_5NO_2$). Нагревают в автоклаве 5 г **XXXVI**, 2,5 г $Cu_2(CN)_2$ в 100 мл безводн. C_5H_5N 20 час. при 190—200°, выливают в воду, осадок кипятят с 3%-ной HNO_3, сушат и возгонкой при 300°/12 мм выделяют 1,5-диамино-3,7-дициан-I (**XXXVII**), выход 35,7%, красно-коричневые иглы, т. пл. >350° (из C_6H_5CN). Нагревают 1 г **XXXVII** с 10 мл 80%-ной H_2SO_4 12 час. при 100°, охлаждают, выливают в воду и выделяют **XXI**, выход 100%, красно-коричневые иглы, т. пл. >350° (из диметилформамида). Растворяют 50 г 1,8-диамино-I в 150 мл конц. H_2SO_4 при 70° и выливают в 1,5 л воды, приливают по каплям 50 мл Br_2 и через 16 час. фильтруют, осадок кипятят с водой и получают **XXIII**, выход 70%, красные иглы, т. пл. 322—323° (из $C_6H_5NO_2$). Из 50 г **XXIII**, 270 мл конц. H_2SO_4 и 13,5 г $NaNO_2$, аналогично получению **XX**, получают 1,3,6,8-тетрабром-I (**XXXVIII**), выход 91%, т. пл. 293—295° (из *о*-$C_6H_4Cl_2$). Аналогично **XXXV**, из **XXXVIII** получают К-соль 1,8-*бис*-(*п*-толуолсульфамидо)-3,6-дибром-I (**XXXIX**). Размешиванием К-соли с 100 мл конц. HCl при 20° до исчезновения красной окраски получают **XXXIX**, выход 98%, оранжевые листочки, т. пл. 268—270° (из *о*-$C_6H_4Cl_2$). Аналогично **XXXVI** из **XXXIX** (омыление ведется 30 мин. при ~100°) получают 1,8-диамино-3,6-дибром-I (**XL**), выход 98%, коричнево-красные иглы, т. пл. 320—322° (из $C_6H_5NO_2$). Аналогично **XXXVII**, из **XL** получают 1,8-диамино-3,6-дициан-I (**XLI**), выход 41%, красно-коричневые иглы, т. пл. >350° (из C_6H_5CN). Аналогично **XXI** из **XLI** получают **XXII**, выход 100%, красно-коричневые иглы, т. пл. >350° (из $C_6H_5NO_2$). 15 г **XX** и 5,25 г $Cu_2(CN)_2$ суспендируют в 75 мл $C_6H_5CH_2CN$ и нагревают 5 час. при 125—130°, разбавляют 200 мл CH_3OH, фильтруют, кипятят осадок с 20%-ной HNO_3 и выделяют 3,7-дибром-1,5-дициан-I (**XLII**), выход 91%, желтые иглы, т. пл. >350° (из 68%-ной HNO_3 и из $C_6H_3Cl_3$). Р-р 10 г **XLII** в 110 мл конц. H_2SO_4 и 66 мл воды кипятят 30 мин., выливают в воду и переосаждением из разб. NaOH при 100° выделяют 3,7-дибромантрахинондикарбоновую-1,5 к-ту (**XLIII**), выход 80%, светложелтые иглы, т. пл. >350°, 3 г **XLIII**, 10 мл 25%-ного NH_3 и немного $CuSO_4$ нагревают 5 час. в автоклаве при 200—210°, по охлаждении прибавляют NaOH и кипячением, подкислением при 100° HCOOH выделяют **XXIV**, выход 70%, коричнево-красные иглы, т. пл. >350°. По аналогии с получением **XLII**, **XLIII** и **XXIV** получают 3,6-дибром-1,8-дициан-I (**XLIV**), выход 87%, желтые листочки, т. пл. 353—355° (из $C_6H_3Cl_3$); из **XLIV** — 3,6-дибромантрахинондикарбоновую-1,8 к-ту (**XLV**), выход 64%; из **XLV** получают **XXV**, выход 65—70%, красно-коричневые иглы. Т. К.

19245. Полициклические ароматические углеводороды. III. Синтез 4-метилпицена. Филлипс, Мак-Уэртер (Polynuclear aromatic hydrocarbons. III. The synthesis of 4-methylpicene. Phillips Donald D., McWhorter Earl G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3856—3857 (англ.)

Основываясь на описанном ранее синтезе пицена (I) (см. сообщение II РЖХим, 1955, 18735), авторы синтезировали 4-метилпицен (II), ИК-спектр которого несколько отличается от ИК-спектра I. К р-ру 0,034 моля этилового эфира γ-(9,10-дигидро-2-фенантрил)-валериановой к-ты (III) и 0,035 моля β-карбометоксипропионилхлорида в 100 мл дихлорэтана добавляют 1,5 часа 0,126 моля $AlCl_3$, перемешивают 3 часа, нагревают 1,5 часа при 50°, разлагают, хроматографируют на Al_2O_3, получают 2-(1-карбоэтокси-3-бутил)-7-(3-карбометоксипропаноил)-9,10-дигидрофенантрен (IV), n_D^{20} 1,5800; УФ-спектр, $\lambda_{макс}$ 298 *mμ*, (lg ε 4,4); ИК-спектр, $\lambda_{макс}$ 5,80—5,96 *mμ*. Омылением IV получен 2-(1-карбокси-3-бутил)-7-(3-карбоксипропаноил)-9,10-дигидрофенантрен, т. пл. 177—179° (из CH_3OH). К 1 г 10%-ного Pd/C добавляют р-р неочищ. IV (из 0,026 моля III) в 50 мл абс. CH_3OH, нагревают 10 час. при 60° под давлением H_2 3 *ат*, перегонкой получают 2-(1-карбэтокси-3-бутил)-7-(3-карбометоксипропил)-9,10-дигидрофенантрен (V), выход 66%, т. пл. 210—235°/0,07 мм; омыление V дает 2-(1-карбокси-3-бутил)-7-(3-карбоксипропил)-9,10-дигидрофенантрен, т. пл. 176—177° (из абс. сп.) 0,0125 моля V смешивают с 0,2 г 10%-ного Pd/C, нагревают 6 час. в N_2 при 250—270°. Плав хроматографируют на Al_2O_3, вымывают C_6H_6-гексаном; выход 2-(1-карбэтокси-3-бутил)-7-(3-карбметоксипропил)-фенантрена 54%, n_D^{23} 1,5960, 2-(1-карбокси-3-бутил)-7-(3-карбоксипропил)-фенантрен (VI), т. пл. 198—200°. Смесь 0,72 г VI и 30 г полифосфорной к-ты нагревают 48 час. при 60°, выливают в H_2O, извлекают эфиром, промывают р-ром Na_2CO_3, удаляют эфир, получают 0,54 г полутвердого в-ва, которое хро-

матографируют на Al_2O_3, вымывают гексаном-C_6H_6, получают 1,12-дикето-4-метил-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидропицен (VII), т. пл. 187,5—189° (из CH_3OH). 200 *мг* VII восстанавливают 100 *мг* $LiAlH_4$ в 100 *мл* абс. эфира в аппарате Сокслета, получают 170 *мг* неочищ. диола, т пл. 180—195°, добавляют 50 *мг* 10%-ного Pd/C и нагревают 45 мин. при 280—290°, извлекают C_6H_6, хроматографируют на Al_2O_3, получают 65 *мг* II, т. пл. 372—374°, смешанная проба с I. т. пл. 360—362°, УФ-спектр $\lambda_{макс}$ ($\lg \varepsilon$) (в хлф) 387 (2,76), 378 (3,04), 366 (3,05), 360 (3,08), 333 (4,26), 317 (4,17); 305 (4,44), 288 (4,93), 278 (4,76), 260 (4,63), 250 (4,54). соединение с тринитрофлуоренoном, т. пл. 267—268° (из CH_3COOH). Из первой фракции хроматограммы получают полутвердое в-во (вероятно изомер II); соединение с тринитрофлуоренoном, т. пл. 227—228°. Л. Н.

19246. Полициклические системы. Часть VI. 8-мезо-α-нафтантрон-10 и 2,3-8,9-дибензоперилен. Брауде, Фосет, Уэбб (Polycyclic systems. Part VI. 8-meso-α-naphthanthr-10-one and 2 : 3-8 : 9-dibenzoperylene. Braude E. A., Fawcett J. S., Webb A. A.), J. Chem. Soc., 1954, March, 1049—1059 (англ.)

Исследованы конденсации 1-фенил- (I) и 1-*о*-толил-1,3-бутадиена (II) с 1,4-нафтахиноном (III) и с бензохиноном (IV), проведенные в целью изучения новых путей синтеза полициклич. бензоидных систем с конденсированными ядрами. В спирте при 20° в присутствии следов хинола I и III образуют главным образом 1,4-дигидро-1-фенилантрахинон (V), а при 160—220° смесь V и 1-фенилантрахинона (VI); II и III в этих условиях дают 1,4-дигидро-1-(*о*-толил)-антрахинон (VII) и 1-(*о*-толил)-антрахинон (VIII). VII легко переходит в VIII при обработке O_2 в спирт. KOH. Бромированием VIII N-бромсукцинимидом получают 1-(*о*-бромметилфенил)-антрахинон (IX), щел. гидролизом IX — 1-(*о*-оксиметилфенил)-антрахинон (X), а окислением X — 1-(*о*-карбоксифенилантрахинон) (XI). Обработка IX KCN в кипящем диоксане приводит к 1-(*о*-цианметилфенил)-антрахинону (XII), который тут же циклизуется с образованием 4′-циаинафт-(1′, 2′, 3′-1,13,9)-антрона (XIII), последний при нагревании с KOH в этиленгликоле превращается в мезо-α-нафтантрон (XIV). Попытки получить XIV непосредственно из VIII или из IX оказались неудачны. Кислотный гидролиз превращает XIII в 4-оксинафта-(1′, 2′, 3′-1,13,9)-антрон (XV), который может существовать в двух таутомерных формах. Взаимодействие равномолекулярных кол-в I или II с IV приводит к образованию 5,8,9,10-тетрагидро-5-фенилнафтахинона (XVIа) или 5,8,9,10-тетрагидро-5-(*о*-толил)-нафтахинона (XVIб), которые с CH_3COOH или более сильной к-той превращаются в 5,8-дигидро-5-фенил-(XVIIа) и в 5,8-дигидро-5-(*о*-толил)-нафтахинол-1,4 (XVIIб). XVIIа и XVIIб окисляются HNO_2 до 5,8-дигидро-5-фенил-(XVIIIа) и 5,8-дигидро-5-(*о*-толил)-*о*-нафтахинонов-1,4 (XVIIIб), а H_2CrO_4 до 5-фенил- (XIXа) и 5-(*о*-толил)-нафтахинонов-1,4 (XIXб). Устойчивость XVIIIб к действию H_2CrO_4 показывает, что он не является промежуточным продуктом в процессе окисления XVIIб до XIXб и что дигидробензольное кольцо в XVII окисляется раньше хинольной группы. Взаимодействие XVIIIб с II в спирте или $C_6H_5NO_2$ при ~200° приводит к образованию 1,5-ди-(*о*-толил)-антрахинона (XX) и 3,4,5,6(?)-тетрагидро-1,8-ди-(*о*-толил)-антрахинона (XXI), окисляющегося O_2 до 1,8-ди-(*о*-толил)-антрахинона (XXII). Из IV и 2 молей I в спирте образуется 1,4,5,8,11,12,13,14-октагидро-1,5-дифенилантрахинон (XXIII), в то время как в присутствии CH_3COOH получается 1,4,5,8,11,12-гексагидро-1,5-дифенилантрахинон (XXIV); окисление XXIII и XXIV приводит к образованию 1,5-дифенилантрахинона (XXV). В зависимости от т-ры и р-рителя IV с 2 молями II дает различные продукты: в спирте при 20 и при 170°, 1,4,5,8,11,12,13,14-октагидро-1,5-ди-(*о*-толил)-антрахинон (XXVI), окисляющийся до XX, в спирте при кипячении — XXI; в $C_6H_5NO_2$ при 100° выделяют различные продукты, но добавление CCl_3COOH и метиленового синего (XXVII) при 150—200° приводит к образованию только XX. XX подвергают двойной циклизации по аналогии с VIII и через 1,5-ди-(*о*-бромметилфенил)-антрахинон-9,10 (XXVIII) и 1,7-дициан-2,3-8,9-дибензоперилен (XXIX) получают 2,3-8,9-дибензоперилен (XXX). Продукт, полученный сплавлением 9-бромфенантрена с $AlCl_3$(Clar, Ber., 1932, 65, 846; Иоффе, Тр. Ленингр. хим. технол. ин-та, 1934, 1, 116) и считающийся 2,3-10,11-дибензопериленом, в действительности является XXX; приведены кривые поглощения УФ-спектра XXX и XXIX. Из 88 *г* кротонового альдегида и C_6H_5MgBr (из 24 *г* Mg и 159 *г* бромбензола) в эфире получают 3-метил-1-фенилаллиловый спирт, который нагреванием с 10 *г* безводн. $KHSO_4$ (100°, 30 мин.) превращают в I, выход 74%, т. кип. 67°/1 *мм*, т. пл. 4°, n^{24}_D 1,6095. Встряхиванием 1 *г* I, 1 *г* III в 5 *мл* спирта в присутствии следов хинола 4 дня при 20° получают 0,8 *г* V, т. пл. 139° (из сп.). 1 *г* I, 1 *г* III, 10 *мл* спирта, 0,5 *мл* CH_3COOH и следы хинола нагревают 12 час. при 200—220°, по охлаждении выпадает 0,3 *г* VI, желтые иглы, т. пл. 176° (из этилацетата); из фильтрата через 24 часа выделяют 0,65 *г* V. 3 *г* I, 1 *г* IV, 10 *мл* спирта и 0,1 *г* перекиси бензоила кипятят 24 часа, охлаждают и получают 0,3 *г* XXIII, т. пл. 235° (из этилацетата). Пропусканием O_2 5 мин. через суспензию XXIII в горячем 1%-ном р-ре KOH в спирте получают XXV, т. пл. 345°. При встряхивании (3 дня) 2,4 *г* I, 1 *г* IV, 5 *мл* спирта, 1 *мл* CH_3COOH и хинола при 20° выделяют 1,1 *г* XXIV, т. пл. 185—186° (из этилацетата). Аналогично получению I, из 1 моля $CH_3CH{=}CHCHO$ и 1 моля *о*-бромтолуола получают II, выход 55—65%, т. кип. 82°/0,1 *мм*, n^{19}_D 1,5993. Диазораствор (из 214 *г* *о*-толуидина, 8 н. HCl, 140 *г* $NaNO_4$ и 200 *мл* воды) прибавляют (—10°, 2 часа) к смеси 200 *мл* бутадиена, 1,5 *л* ацетона, 300 *мл* воды, 160 *г* CH_3COONa и 60 *г* $CuCl_2$ и через 12 час. (20°) получают 1-хлор-4-*о*-толилбутен-2, выход 213 *г*, т. кип. 72°/10⁻³ *мм*, n^{20}_D 1,5422, который (60 *г*) при кипячении 30 мин. в 1 *л* спирта, содержащем 50 *г* KOH, дает 10 *г* II и 30 *г* 1-этокси-4-*о*-толилбутена-2, т. кип. 91°/1 *мм*, n^{18}_D 1,5250. II получен также из *о*-бромметилтолуола, Mg и акрилальдегида в эфире. Смесь 4 *г* II, 3 *г* III, 20 *мл* спирта в присутствии следов хинола через 48 час. при 20° образует продукт, дающий после кипячения с CH_3OH 3,7 *г* VII, т. пл. 162° (из этилацетата). Пропусканием O_2 5 мин. через горячую суспензию 1 *г* VII в 10%-ном спирт. KOH и разбавлением водой выделяют 0,9 *г* VIII, т. пл. 149° (из сп.), 4 *г* II, 3 *г* III, 20 *мл* спирта и 0,5 *мл* CH_3COOH нагревают 14 час. при 180° и выделяют в-во с т. пл. 380—390° (из $C_6H_5NO_2$), из фильтрата при стоянии осаждается 1,5 *г* VIII, а при упаривании 1,6 *г* VII. Кипятят 30 мин. 6 *г* II, 4 *г* IV в 20 *мл* C_6H_6 и частичным упариванием выделяют 5 *г* XVIб, т. пл. 93° (из петр. эф.). 2 *г* XVIб растворяют в 20 *мл* CH_3COOH при 100° и смешивают с р-ром 2 *г* $NaNO_2$ в 3 *г* воды, после охлаждения и разбавления 10 *мл* воды выпадает 1,8 *г* XVIIIб, т. пл. 123—124° (из сп.). Кипятят 2 часа 4 *г* II, 6 *г* IV в 20 *мл* C_6H_6 с 50 *мг* CCl_3COOH и 10 *мг* XXVII, удаляют C_6H_6, остаток кипятят в CH_3OH с Al_2O_3 и с углем, получают 4 *г* XVIIб, т. пл. 168° (из водн. CH_3OH). Смесь р-ров 2 *г* XVIIб в 20 *мл* CH_3COOH и 2 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в 5 *мл* 4 н. H_2SO_4 нагревают 20 мин. при 100°, разбавлением водой выделяют XIXб, т. пл. 114—

115° (из водн. CH_3OH). 1 г II, 1 г XVIIIб в 10 *мл* спирта нагревают 18 час. при 200°, получают 0,15 г XX, т. пл. 278° (испр.), и 0,1 г 1,4,5,8-тетрагидро-1,8-ди-(*о*-толил)-антрахинона (XXXI), т. пл. 218°; выполнение р-ции в $C_6H_5NO_2$ при 190° в течение 1 часа приводит к тем же результатам. Из 2,8 г II и 0,75 г IV в спирте (встряхивание, 20°, 4 дня) получают 0,3 г XXVI, т. пл. 221—223° (из этилацетата); в присутствии CH_3COOH или хинола также получается XXVI, но в одном опыте выделен XXXI. В суспензию 0,2 г XXVI в горячем р-ре 1 г KOH в 10 *мл* спирта 10 мин. пропускают O_2, разбавлением водой выделяют 0,18 г XX. 2, 8 г II, 1 г IV и 5 *мл* спирта кипятят 4 часа и получают 0,3 г XXI, т. пл. 219—221° (из этилацетата). При пропускании O_2 из 0,2 г XXI в спирт. KOH получают 0,19 г XXII, т. пл. 192° (возгонка). 2,8 г II, 1 г IV и 10 *мл* спирта нагревают при 170° 18 час., окислением выделенного продукта получают 0,3 г XX. 4 г II, 1 г IV, 10 *мл* $C_6H_5NO_2$, 5 *мг* XXVII нагревают 20 час. при 90° и выделяют 0,3 г XX; нагревание смеси 45 час. при 135° также приводит к XX, в присутствии же 2 *мл* CH_3COOH после 18 час. нагревания при 90° образуется 0,2 г XXXI. 3,4 г II, 1 г IV, 10 *мл* $C_6H_5NO_2$ в присутствии следов хинола кипятят 10 мин. и 4 часа выдерживают при 100°, отгонкой р-рителя при 100°/1 *мм* и кипячением остатка со спиртом выделяют 1,4-дигидро-1,5-ди-(*о*-толил)-антрахинон (XXXII). т. пл. 258° (возгонка). 10 г II, 3 г IV, 50 *мл* $C_6H_5NO_2$, 0,5 г CCl_3COOH и 100 *мг* XXVII нагревают 3 часа при 150°, добавляя XXVII для поддержания зеленого цвета р-ра и 1 час при 200°, получают 1 г XX. Смесь 2 г VIII, 1,3 г N-бромсукцинимида, 20 *мл* CCl_4 и 10 *мг* перекиси бензоила кипятят 12 час., фильтруют, разбавляют CH_3OH, выделяют 2,2 г IX, т. пл. 181—182° (из этилацетата). Для подтверждения строения 0,35 г IX кипячением 24 часа с 0,1 г K_2CO_3 в 36 *мл* диоксана и 4 *мл* воды превращают в X, т. пл. 153° (из петр. эф.). 0,24 г X в 5 *мл* ацетона окисляют 0,5 г $KMnO_4$ в 8 *мл* водн. р-ра Na_2CO_3 и выделяют 0,15 г 1-(*о*-карбоксифенил)-антрахинона, т. пл. 212° (из сп.). 2 г IX, 0,6 г KCN, 180 *мл* диоксана и 20 *мл* воды кипятят 18 час., охлаждают и добавлением 50 *мл* воды выделяют 1,6 г XIII, т. пл. 261—262° (из диоксана). 1 г XIII, 5 *мл* этиленгликоля и 2 г KOH нагревают 4 часа при 160° в медном сосуде, охлаждают, прибавляют 20 *мл* 50%-ной H_2SO_4 и получают 0,8 г XIV, т. пл. 232 и 240° (испр.). Нагревают смесь 1 г XIII и 10 *мл* конц. H_2SO_4 4 часа при 170°, выливают на лед и подщелачивают р-ром NaOH, фильтруют, подкисляют H_2SO_4 и выделяют (возгонкой при 280° в вакууме) 0,25 г XV, желтые иглы. 1,16 г XX, 1,6 г N-бромсукцинимида, 25 *мл* CCl_4, 5 *мл* $CHCl_3$ и 40 *мг* перекиси бензоила кипятят 6 час., фильтруют, удаляют в вакууме р-ритель и выделяют 1,05 г XXVIII, т. пл. 184—187° (из бзл.+ петр. эф.). Смесь 1,05 г XXVIII в 45 *мл* диоксана и 1,5 г KCN в 5 *мл* воды кипятят 12 час., после удаления р-рителя получают 0,9 г XXIX, т. пл. >360° (из $C_6H_5NO_2$). Кипятят 6 час. 0,9 г XXIX, 10 *мл* этиленгликоля и 3 г KOH, подкисляют 50%-ной H_2SO_4, фильтруют, извлекают осадок кипящим CH_3OH, а остаток — кипящим ксилолом; ксилольный экстракт упаривают и добавлением эфира осаждают 0,25 г XXX, т. пл. 342° (из ксилола + +$C_6H_5NO_2$); пикрат, т. пл. 239—242° (из ксилола). Приведены $\lambda_{макс}$ УФ-спектров V—X, XIII, XIV, XIXб, XX—XXVI, XXVIII, XXIX и XXXII. Часть V см. РЖХим, 1954, 49670. Т. К.

19247. Получение 2,5-дигидрофурана и применение его для реакции Дильса — Альдера. Брейс (Preparation and Diels — Alder reaction of 2,5-dihydrofuran. Brace Neal O.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 15, 4157—4158 (англ.)

Показано, что *цис*-бутен-2-диол-1,4 (I) при пропускании над определенным образцом активной Al_2O_3 в тщательно контролируемых условиях дает 2,5-дигидрофуран (II) с выходом 75% наряду с незначительным кол-вом кротонового альдегида (III). При кипячении I с J_2 II получен с выходом 55%. II вступает в р-цию Дильса — Альдера. Получены аддукты с гексахлорциклопентадиеном (IV), циклопентадиеном (V) и бутадиеном (VI). Дегидратацию I проводят в вертикальной стеклянной трубке, диам. 25,4 *мм*, наполненной 100 *мл* Al_2O_3 марки «H-41» (4—8 меш). I пропускают при 220—222° со скоростью 1 *мл/мин*. Конденсат подвергают четкой ректификации и получают II в виде азеотропной смеси с водой (6,1% воды), выход 75%, т. кип. азеотропной смеси 64 — 65°, n_D^{25} 1,4245; безводн. II, т. кип. 66—67,5°, n_D^{25} 1,4281 (содержит 0,214% воды). При применении Al_2O_3 марки «AL 0104» (шарики 3,2 *мм*), марки «F-1» (гранулы 8—14 меш), Al_2O_3 на силикагеле (2,6% Al_2O_3, 5,06% H_2O) и гранулированного смешанного алюмосиликата при ~250° в качестве основного продукта р-ции образуется III. 180 г I кипятят с 1 г J_2 и с выходом 55% получают II. 272,8 г IV и 70 г II в присутствии следов гидрохинона кипятят 16 час.; выход аддукта 76%, т. пл. 219—226° (разл.; из CH_3OH-ацетона); 68 г V, 68 г II и 0,5 г $BaCO_3$ нагревают в трубке (8 час., 180°), выход аддукта 16%, т. кип. 85,5—88°/25 *мм* и 65—70°/7 *мм*, n_D^{25} 1,5000. 78 г VI и 70 г II нагревают 8 час. при 175—180° и, наряду с винилциклогексеном, с выходом 4,6% получают гексагидрофталан, т. кип. 64—70°/17—18 *мм*, n_D^{25} 1,4881. При нагревании 2,3-диметилбутадиена и II (24 часа, 150°) образуется только димер диена, т. кип. 87,5—88°/15 *мм*. Ю. В.

19248. Строение димера, полученного конденсацией тетраметил-2,3,3,5-ββ-диметилвинил-2-дигидро-2,3-фурана в присутствии хлорного олова. Виман, Туань Лэ Ти (Structure du dimère obtenu dans la condensation par le chlorure stannique du tétraméthyl-2,3,3, 5 ββ-diméthylvinyl-2 dihydro-2,3 furanne. Wiemann J., Thuan Le Thi, m-lle), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 10, 1275—1277 (франц.)

Димер тетраметил-2,3,3,5-ββ-диметилвинил-2-дигидро-2,3-фурана (I) получают, добавляя к 20 г мономера 0,2 г $SnCl_4$ в 20 *мл* $CHCl_3$ (при —5°); через 20 мин. образуется I, выход 80%, т. кип. 140°/0,1 *мм*, n_D^{19} 1,4908, d_4^{19} 0,935; диэлектрич. постоянная 4,51. Строение I подтверждено озонированием и последующим гидролизом продукта озонирования, причем образуются 2 молекулы ацетона, 1 молекула CH_3COOH и 1 молекула фуранового диальдегидокетоспирта $OHCC(CH_3)C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)OCOC(CH_3)(OH)C(CH_3)_2CHO$ (II). При окислении II $Pb(CH_3COO)_4$ получается 2 альдегида. Образовавшийся ацетилдиметилацетальдегид при окислении Ag_2O превращается в метилизопропилкетон; из второго альдегида получена 2,3,3,5-тетраметилтетрагидрофурановая к-та, при восстановлении которой образуется α,γ,γ-триметил-α-оксикапроновая к-та (III), переходящая при обработке ее NH_3 в амид. Из третичного амилового спирта путем его перевода в бромпроизводное, алкилирования, омыления полученного замещ. ацетоуксусного эфира и декарбоксилирования получен кетон, соответствующий III, а также амид III, чем подтверждено строение I и II. И. Р.

19249. Синтез некоторых производных 5-хлорфурфурола и их антибактериальная активность «in vitro». Фенек, Томмазини, Ла-Роза (Sintesi di alcuni derivati del 5-clorofurfurolo e loro

ХИМ

attivita'antibatterica «*in vitro*». Fenech G., Tommasini A., La Rosa C.), Farmaco Fd. scient., 1955, **10**, № 7, 413—423 (итал.; рез. англ.)

Для выяснения влияния замены NO_2-группы на Cl на бактериостатич. активность некоторых азотсодержащих производных фурана (РЖХим, 1955, 13982) приготовлен ряд продуктов конденсации 5-хлорфурфурола (I) с ароматич. аминами. В зависимости от природы амина р-ция идет различными путями: при действии на **I** анилина (**II**), *n*-толуидина (**III**), *o*-аминофенола (**IV**) и гидразида изоникотиновой к-ты (**V**) образуются основания Шиффа (ОШ), при р-ции между **I** и *n*-аминосалициловой к-той (**VI**), *n*-(**VII**) и *o*-аминобензойной к-той (**VIII**), этиловым эфиром **VII** (**IX**), *n*-аминоацетофеноном (**X**), *n*-аминоазобензолом (**XI**), *n*-аминобензолсульфокислотой (**XII**) и уретаном (**XIII**) образуются продукты конденсации 1 молекулы **I** с 2 молекулами амина типа RNHCClCH=CHCOCH$_2$NR или RNHCHCOCH=CHCHClNR (**XIV**); при взаимодействии **I** с *n*-аминофенолом (**XV**), *n*-анизидином (**XVI**), *n*-нитроанилином (**XVII**), *n*-аминобензолсульфамидом (**XVIII**) образуются продукты конденсации 1 молекулы **I** с 1 молекулой или 2 молекулами амина. Бактериологич. испытание «*in vitro*» полученных продуктов конденсации (*Eberthella typhi*, *Escherichia coli*, *Staphilococcus pyogenes aureus*, *Streptococcus equi*), показало, что биологич. активность производных **I** значительно ниже активности аналогичных производных 5-нитрофурфурола. Смешивают 0,65 *г* **I** и 0,46 *г* **II** (охлаждение охладительной смесью), через 30 мин. получают ОШ, т. пл. 205—206° (разл.; из сп.), аналогично из **I** и **III** получено ОШ, не плавится, иглы красно-оранжевого цвета. Смешивают горячий р-р 0,54 *г* **IV** в 10 *мл* спирта с р-ром 0,65 *г* **I** в 1 *мл* спирта, выливают в ледяную воду, выделяют 0,95 *г* ОШ, т. пл. 106—107° (из 50%-ной CH_3COOH). Смешивают р-р 0,68 *г* **V** в 10 *мл* воды с 0,65 *г* **I** в 2 *мл* спирта, нагревают, получают 0,77 *г* ОШ, т. пл. 215—216° (из сп.); аналогично из 0,65 *г* **I** и **VI** получают 0,80 *г* **XIV** (R-3-окси-4-карбоксифенил), красно-оранжевый микрокристаллич. порошок, не плавится. Из 0,65 *г* **I** и **VII** получают 1 *г* **XIV** (R-*n*-$HOOCC_6H_4$), красно-фиолетовые пластинки, не плавится. Р-р 0,68 *г* **VIII** в 200 *мл* воды и 0,65 *г* **I** в 2 *мл* спирта оставляют на несколько часов при 0°, выделяют **XIV** (R-*o*-$HOOCC_6H_4$), выход 1,1 *г*, т. пл. 219—220° (из сп.). Из 0,65 *г* **I** и 0,82 *г* **IX** получают 0,95 *г* **XIV** (R-*n*-$C_2H_5OOCC_6H_4$), т. пл. 187—188° (из сп.). 0,68 *г* **X** и 0,65 *г* **I** нагревают в миним. кол-ве спирта, получают **XIV** (R-*n*-$CH_3COC_6H_4$), выход колич., красно-фиолетовые иглы, не плавится. Смешивают спирт. р-ры 0,63 *г* **XI** и 0,65 *г* **I**, выделяют 0,87 *г* **XIV** (R-C_6H_4N-NC_6H_5-*n*), фиолетовые иглы, не плавится. Из 0,65 *г* **I** и 0,95 *г* **XII** получают 0,70 *г* **XIV** (R-$C_6H_4SO_3H$-*n*) (выделен охлаждением реакционной смеси в течение нескольких дней), желтые пластинки, не плавится. **I** и **XIII** дают **XIV** (R-$COOC_2H_5$), т. пл. 152—153° (из лигр.). Смешивают теплый р-р 0,54 *г* **XV** в 15 *мл* спирта с 0,65 *г* **I** в 1 *мл* спирта, выделяют желтые неплавящиеся призмы в-ва $C_{11}H_8O_2NCl$; при кипячении (15 мин.) спирт. р-ра исходных **I** и **XV** получают красные призмы в-ва $C_{17}H_{15}O_3N_2Cl$. Смешивают 0,61 *г* **XVI** с р-ром 0,65 *г* **I** в миним. кол-ве спирта, получают 0,95 *г* смеси, кристаллизацией из спирта выделяют в-во $C_{12}H_{10}O_2NCl$, желтые пластинки, т. пл. 95—96° (из сп.), из маточного р-ра при стоянии выпадает в-во $C_{19}H_{19}O_3N_2Cl$, красно-фиолетовые призмы, т. пл. 144—145°. Из 0,69 *г* **XVII** и 0,65 *г* **I** в спирте (охлаждение несколько часов) получают 0,6 *г* желтого в-ва $C_{11}H_7O_3N_2Cl$, т. пл. 92° (из сп.); при смешении горячих р-ров **I** и **XVII** в миним. кол-ве спирта образуется красное неплавящееся в-во $C_{17}H_{13}O_5N_4Cl$. Эквимолярные кол-ва **I** и **XVIII** в спирте нагревают несколько минут, получают желтое в-во $C_{11}H_9O_3N_2ClS$, выход 80%, не плавится при 160° (из сп.); эквимолярные кол-ва **I** и **XVIII** в монометилгликоле нагревают 10 мин., получают красное в-во $C_{17}H_{17}O_5N_4ClS_2$, выход 55%, т. пл. 220—222° (из водн. монометилгликоля, 1 : 3). Приведены кривые поглощения в УФ-спектре для продуктов конденсации **I** с **XV**, **XVI**, **XVII** и **XVIII**. Л. Я.

19250. **Кислородсодержащие гетероциклы. I. Синтез бенз-(4,5)-кумарана и бенз-(5,6)-кумарана. Каньян, Каньян** (Heterocycles oxygenes. I. — Synthese du benzo-4,5 coumarane et du benzo-5,6-coumarane. Cagniant Paul, Cagniant Denise, m-me), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 7—8, 931—936 (франц.)

Описан синтез бенз-(5,6)-кумарана (**I**) из γ-(5-кумаранил)-масляной к-ты (**II**) (см. Chatelus G., Cagniant P., C. r. Acad. sci., 1947, **224**, 1777) и бенз-(4,5)-кумарана (**III**) из 1-бром-2-метоксинафталина (**IV**), а также получен ряд 7-замещ. **III**. **II** получен из кумарана через метиловый эфир β-(кумараноил-5)-пропионовой к-ты [выход 73%, т. кип. 225°/12,5 *мм*, т. пл. 63° (из бзл.-петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 175° (разл.; из сп.)] и омылением и восстановлением полученной к-ты по Кижнеру (выход **II** 92%, т. кип. 221°/12,6 *мм*, т. пл. 84,5—85° (из бзл.-петр. эф.)). 20,5 *г* **II** в 200 *мл* безводн. эфира + 4 капли пиридина кипятят 1 час с 14 *г* $SOCl_2$, отгоняют р-ритель, добавляют 300 *см*³ CS_2, охлаждают до 0°, приливают 26 *г* $SnCl_4$ и через 3 часа (~20°) выделяют 6-кето-3',4',5',6',-тетрагидробенз-(2',1'-5,6)-кумаран (**V**), выход 80%, т. кип. 205°/14 *мм*, т. пл. 67—67,5° (из бзл.-петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 270° (разл.; из бзл.-сп.); оксим, т. пл. 158,5—159° (из бзл.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 302° (разл.; из сп.). Восстановлением **V** по Кижнеру получают 3',4',5',6'-тетрагидробенз-(2',1'-5,6)-кумаран, выход 75%, т. кип. 171°/15 *мм*, нагреванием (1 час) 2 *г* которого при 300—310° с 0,4 *г* 10%-ного Pd/C получают **I**, выход 1,7 *г*, т. пл. 118,5—119° (из сп.); пикрат, т. пл. 127° (из сп.); стифнат, т. пл. 116° (из абс. сп.), комплекс с 2,4,7-

III R = H;
VII R = CH_3CO,
VIII R = C_6H_5CH=CHCO,
IX R = C_2H_5,
X R = C_2H_5CO,
XI R = C_3H_7,

V   III, VII—XI

тринитрофлуореноном, т. пл. 146° (из абс. сп.). 165 *г* **IV** [получен бромированием 2-метоксинафталина (т. кип. 134°/10 *мм*), выход 85%, т. кип. 180°/14 *мм*] 10 час. кипятят с 34 *г* Mg, 76 *г* C_2H_5Br в 400 *мл* эфира и 200 *мл* C_6H_6, охлаждают, приливают р-р 60 *г* окиси этилена в 100 *мл* C_6H_6 и получают 1-(β-оксиэтил)-2-метоксинафталин (**VI**), выход 67%, т. кип. 204°/12 *мм*, т. пл. 85° (из бзл.-петр. эф.); фенилуретан, т. пл. 88° (из водн. сп.); *n*-нитробензоат, т. пл. 109° (из бзл.-сп.); 3,5-динитробензоат, т. пл. 163° (из бзл.-петр. эф.). 30 *г* **VI** в 80 *мл* 60%-ной HBr и 120 *см*³ лед. CH_3COOH кипятят 3 часа, по охлаждении выливают в 1 *л* воды, бромид извлекают 300 *мл* C_6H_6, кипятят 3 часа с 15 *г* соды в 100 *мл* воды и получают **III**, выход ~60%, т. кип. 170°/16 *мм*, т. пл. 26° (из водн. сп.), $n_D^{21,5}$ 1,6430, $d_4^{15,8}$ 1,151, приведены кривые ИК- и УФ-спектров; пикрат, т. пл. 117° (из абс. сп.); стифнат, т. пл. 155° (из абс. сп.); 2,4,6-тринитробензоат, т. пл. 112° (разл.; из бзл.), комплекс с 2,4,7-тринитрофлуореноном, т. пл. 172° (из бзл.-сп.). Из 17 *г* **III** и 6 *г* CH_3COCl и 10 *г* $AlCl_3$ в 200 *мл* CS_2 при 0° получают 7-ацетилбенз-(4,5)-ку-

маран (VII), выход 80%, т. кип. 242°/14,5 *мм*, т. пл. 102—103° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 263° (разл.); оксим, т. пл. 191° (из бзл.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 320° (разл.; из бзл.-сп.); кетазин, выход 30%, т. пл. 303° (разл.; из бзл.). Конденсация VII с изатином по Пфитцингеру приводит к 2-(бенз-(4,5)-кумаринил-7)-хинолинкарбоновой-4 к-те, выход 90%, т. пл. 246°, которая при перегонке декарбоксилируется в 2-(бенз-(4,5)-кумаринил-7)-хинолин, т. пл. 186° (из бзл.-петр. эф.); пикрат, т. пл. 215° (разл.; из абс. сп.). VII с C_6H_5CHO в абс. спирте в присутствии небольшого кол-ва спирт. р-ра KOH дает 7-циннамилиденбенз-(4,5)-кумаран (VIII), т. пл. 109° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 247° (из бзл.). Восстановление VII по Кижнеру приводит к 7-этилбенз-(4,5)-кумарану (IX), выход 65%, т. пл. 71° (из сп.); пикрат, т. пл. 100° (из абс. сп.); стифнат, т. пл. 122° (из абс. сп.); 2,4,6-тринитробензоат, т. пл. 79° (из бзл.); комплекс с 2,4,7-тринитрофлуореноном, т. пл. 135,5° (из абс. сп.). 7-пропионилбенз-(4,5)-кумаран (X) получен из III аналогично VII, выход 81%, т. кип. 248—249°/14 *мм*, т. пл. 92,5° (сп.); семикарбазон, т. пл. 259° (разл.; из бзл.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 280° (из сп.). Из X при восстановлении по Кижнеру получен 7-пропилбенз-(4,5)-кумаран (XI), выход 90%, т. кип. 210°/16 *мм*, т. пл. 71° (из сп.); пикрат, т. пл. 100° (из абс. сп.); комплекс с 2,4,7-тринитрофлуореноном, т. пл. 133,5° (из абс. сп.); стифнат, т. пл. 66° (неочищ., в-во неустойчиво). Г. К.

19251. Хлорирование дибензофурана и некоторых его производных. Оита, Джонсон, Гилман (The chlorination of dibenzofuran and some of its derivatives. Oita Katashi, Johnson Robert G., Gilman Henry), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 5, 657—667 (англ.)

Хлорированием дибензофурана (I) получены 2-хлордибензофуран (II) и 2,8-дихлордибензофуран (III). Обработкой 3-нитродибензофурана (IV) $SOCl_2$ получен 3-хлордибензофуран (V). Действие на II Li ведет к образованию I и *о*-оксибифенила (VI). Окислением II, металлированного действием *н*-C_4H_9Li, получен 2-хлор-4-оксидибензофуран (VII), а карбоксилированием его же — 2-хлордибензофуранкарбоновая-4 к-та (VIII). Синтез VIII имеет практич. значение в связи с возможностью использования хлорзамещ. дибензофуранкарбоновых к-т в качестве стимуляторов роста растений; при аналогичной обработке III карбоновые к-ты не образуются. При дехлорировании VII и VIII получены соответственно 4-оксидибензофуран (IX) и дибензофуранкарбоновая-4 к-та (X). Прямым хлорированием IX получен 3-хлор-4-оксидибензофуран (XI), последующее хлорирование XI SO_2Cl_2 ведет к образованию 1,3-дихлор-4-оксидибензофурана (XII). Хлорированием X получена 2-хлор-6-дибензофуранкарбоновая к-та (XIII), а декарбоксилированием XIII Cu в хинолине — II. К суспензии 2 молей I и 10 *г* Fe-порошка (XIV) в 400 *мл* лед. CH_3COOH постепенно приливают р-р 1,93 моля Cl_2 в 2 *л* лед. CH_3COOH, через 16 час. (50°) пропускают ~0,65 моля Cl_2 (газа), нагревают до 95° (3 часа) и получают II, выход 35,6%, т. пл 98—101,5° (из петр. эф.) и III, выход 4%, т. пл. 175—180° (из петр. эф.). В суспензию 1 моля I и 10 *г* XIV в 1500 *мл* лед. CH_3COOH в течение 9 час. пропускают Cl_2 (газ). Р-р постепенно (3 час.) нагревают до 95° и через 3 часа получают III, выход 25,6%, т. пл. 185—186° (из петр. эф.). Смесь 0,0235 моля IV и 0,276 моля $SOCl_2$ нагревают в запаянной трубке при 185—190° (6 час.) и получают V, выход 65%, т. пл. 98—99° (из CH_3OH). К р-ру 0,1 моля II в 200 *мл* диоксана добавляют 2,1 *г* Li и получают I, выход 0,5 *г*, т. пл. 78,5—80° (из водн. сп.) и VI, выход 17,6%, т. пл. 56,5—57,5° (из сп.). К р-ру 0,2 моля II в 100 *мл* эфира добавляют 202 *мл* р-ра 0,201 моля *н*-C_4H_9Li в эфире, через 2 часа смесь охлаждают до —5°, постепенно доливают р-р *н*-C_4H_9MgBr (из 0,2 моля *н*-C_4H_9Br и 5,04 *г* Mg в 79 *мл* эфира), пропускают O_2 (6 час.) и получают VII, выход 11,4%, т. пл. 143,5—144° (из CCl_4). Охлажд. льдом эфирный р-р II, металлированного действием *н*-C_4H_9Li, выливают в смесь эфира и сухого льда и получают VIII, выход 17,7%, т. пл. 272—272,5° (из лед. CH_3COOH). 0,0092 моля VII гидрируют над 2 *г* $Pd/CaCO_3$ в 40 *мл* спирта и получают IX, выход 33%, т. пл. 99,5—100,5° (из CCl_4). 0,0082 моля VIII гидрируют над 2 *г* $Pd/CaCO_3$ в 40 *мл* спирта и получают X, выход 0,09 *г*, т. пл. 204—208° (из лед. CH_3COOH). К суспензии 0,1 моля IX и 0,38 *г* XIV в 350 *мл* CCl_4 постепенно добавляют р-р 0,1 моля Cl_2 в 150 *мл* CCl_4, выдерживают при 50° 4 часа, кипятят 3 часа. По охлаждении получают XI, выход 26,2%, т. пл. 119—120,5° (из петр. эф.). К р-ру 0,005 моля XI в 20 *мл* CCl_4 добавляют 5,5 *мл* р-ра 2,5 *мл* SO_2Cl_2 в 20 *мл* CCl_4, через 3 часа нагревают почти до кипения (2 часа) и получают XII, выход 46,6%, т. пл. 159,5—160° (из хлф.). К суспензии 0,1 моля X и 1 *г* XIV в 200 *мл* лед. CH_3COOH постепенно добавляют р-р 0,14 моля Cl_2 в 200 *мл* лед. CH_3COOH, нагревают смесь до 55° (7 час.) и получают XIII, выход 60,8%, т. пл. 279—280° (из лед. CH_3COOH). 0,003 моля XIII нагревают с 5 *мл* хинолина и 0,5 *г* Cu до 275° (30 мин.) и получают II, выход 0,12 *г*, т. пл. 101—102° (из сп.). Н. Г.

19252. О новом методе получения фуранов. Фритель, Баранже (Sur une nouvelle méthode d'obtention des furannes. Fritel Hubert, Baranger Pierre), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 10, 674—677 (франц.)

В поисках путей синтеза бициклич. кетонов изучено взаимодействие циклич. β,γ-непредельных кетонов (I) с надбензойной к-той (II). Р-цией циклогексенилацетона (Ia) с II в $CHCl_3$ в течение 3 дней при 0° получен продукт окисления (III), превращающийся при нагревании в вакууме или при кипячении в толуоле в присутствии *п*-толуолсульфокислоты в 2-метил-4,5-циклотетраметиленфуран (IVa), т. кип. 77°/18 *мм*, n_D^{18} 1,4935; строение IVa подтверждено встречным синтезом и изучением ИК-спектра. При 2-часовом кипячении III с 5%-ным водно-спирт. р-ром H_2SO_4 получен ацетонилциклогексанон (Va), выход 40%, т. кип. 83—84°/1—2 *мм*, n_D^{20} 1,4670; *п*-нитрофенилпиррол, т. пл. 88° (из петр. эф.); Va образуется в аналогичных условиях также из IVa. При кипячении Va с 5%-ным водн. KOH

$(CH_2)_n$ — C—CH, C—CH_3, O — IV а-б

$(CH_2)_n—CH=C—CH_2COCH_3$ I а,б

$O=C—(CH_2)_n—CHCH_2COCH_3$ V а,б

для а $n=4$, для б $n=5$

получается бицикло-(4,3,0)-нонен-6-он-8; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 201° (из хлф.-сп.). Аналогично из циклогептенилацетона (Iб) получается производное фурана (IVб), выход 45%, т. кип. 83—84°/13 *мм*, $n_D^{17,5}$ 1,4989, но получить (Vб) не удалось. Ia и Iб получают с 75%-ным выходом р-цией CH_3Li и соответствующих непредельных к-т; Ia, т. кип. 87°/17 *мм*, $n_D^{15,5}$ 1,4760; фенилсемикарбазон, т. пл. 161° (из *изо*-C_3H_7OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 97° (из хлф.-сп.); Iб, т. кип. 107°/18 *мм*, n_D^{20} 1,4778; фенилсемикарбазон, т. пл. 165° (из *изо*-C_3H_7OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 86—88° (из CH_3OH). Приведены данные УФ-спектров Ia, Iб, Va. Д. В.

19253. **Получение и свойства α-бутиламинотетрагидропирана и α-диэтиламинотетрагидропирана.** Гласе, Гомтон (Préparation et propriétés de l'α-butylamino tétrahydropyranne et de l'α-diéthylamino tétrahydropyranne. Glacet Ch., Gaumeton A.), Bull. Soc. Chim. France, 1955, № 2, 224—228 (франц.)

α-Бутиламинотетрагидропиран (I) и α-диэтиламинотетрагидропиран (II) получены с хорошими выходами действием соответственно бутиламина (III) и диэтиламина (IV) на α-окситетрагидропиран (V). 0,85 моля V в течение 30 мин. приливают к 0,85 моля III при 0°, добавляют K_2CO_3, декантируют водн. слой и получают I, выход 96,5%, т. кип. 89,5—90°/11,5 *мм*, $n_D^{18,5}$ 1,4510, $d_4^{18,5}$ 0,904; при гидролизе I получен III, идентифицированный через пикрат, выход 76%, т. пл. 146,5°; при каталитич. гидрировании 31,4 *г* I в 32 *мл* абс. спирта над 10,8 *г* скелетного Ni (1,05 *ат*, 17°) получают 1,05 *г* III, 5,2 *г* дибутиламина (т. кип. 160—161°; пикрат, т. пл. 61°) и 13,8 *г* ω-бутиламинопентанола-1 (VI), т. кип. 130—131°/9 *мм*, n_D^{18} 0,889, d_4^{18} 1,4568; дегидратацией VI получен N-бутилпиперидин, выход 68%, т. кип. 175,5—176°/759 *мм*, $n_D^{18,5}$ 1,4482, $d_4^{18,5}$ 0,825; пикрат, т. пл. 132,5°, и 8,5 *г* ди-(ω-оксиамил)-амина, т. пл. 44,5°. При каталитич. гидрировании I в спирт. р-ре KOH получен VI с выходом 90%; при восстановлении I Na в спирте получен VI с выходом 81%. 1,5 моля IV добавляют к 1 молю V при —15°; добавляют K_2CO_3 (несколько раз) и через 7—10 суток выделяют II, выход 86%, т. кип. 70—70,5°/12 *мм*, n_D^{18} 1,4497, d_4^{18} 0,904; при гидролизе II получен IV, идентифицированный в виде пикрата, выход 67%, т. пл. 74,5°; в результате каталитич. гидрирования II в спирте выделено 1,5% IV и 97% ω-диэтиламинопентанола-1 (VII), т. кип. 116°/12 *мм*, $n_D^{16,5}$ 1,4554, $d_4^{16,5}$ 0,888; хлоргидрат *n*-нитробензоата VII, т. пл. 141—141,5°; при восстановлении II Na в спирте получен IV, выход 84% (почти весь за счет разрыва связи C_α — N, роль этанолиза незначительна), идентифицированный в виде пикрата, т. пл. 74,5°, и кислого оксалата, т. пл. 202°. Л. П.

19254. **О кумаринах, являющихся производными *n*-алкилфенолов.** Бхатт, Шах (A note on coumarins derived from *p*-alkylphenols. Bhatt M. R., Shah N. M.), J. Indian Chem. Soc., 1955, 32, № 5, 323—324 (англ.)

Целью работы являлся синтез кумаринов из *o*-(I) и *n*-алкилфенолов (II) по р-ции Пехмана. Оказалось, что I в условиях этой р-ции не вступают в конденсацию с ацетоуксусным эфиром. При конденсации II с ацетоуксусным эфиром получены 4-метил-6-этилкумарин (III), т. пл. 69—70° (из сп.), 4-метил-6-бутилкумарин (IV), т. пл. 59—60° (из сп.), и 4-метил-6-бензилкумарин (V), т. пл. 69° (из сп.). При конденсации II с ацетондикарбоновой к-той получены: 6-этилкумарин-4-уксусная к-та (VI), т. пл. 184—185° (из сп.), 6-метилкумарин-4-уксусная к-та (VII), т. пл. 151—152° (из сп.), и 6-бензилкумарин-4-уксусная к-та (VIII), т. пл. 153—154° (из сп.). При действии CH_3OH и H_2SO_4 на VI, VII и VIII образуются метиловые эфиры к-т: VI, т. пл. 121—122°, VII, т. пл. 108—109°, и VIII, т. пл. 111—112°. При нагревании VI, VII и VIII при их т-ре плавления получены соответственно III, IV и V. Смесь 8 *г* лимонной к-ты и 10 *мл* конц. H_2SO_4 встряхивают 30 мин., нагревают до 65—70°, по прекращении вспенивания охлаждают в ледяной бане, добавляют 3 *г* II и 7—10 *мл* конц. H_2SO_4, через 12 час. выливают на лед. Выпадающие кристаллы обрабатывают р-ром соды, фильтруют и из фильтрата при подкислении получают VI—VIII. М. Б.

19255. **Синтетические антикоагулянты.** Ионеску, Джорджеску, Селмичу, Никулеску, Деметреску, Костя, Левояну (Substances anticoagulantes de synthèse. Ionescu C. N., Georgescu A., Selmiciu J., Niculescu V., Demetrescu A., Costea T., Leoveanu O.), Rev. chim. (Bucuresti), 1954, 2, 65—70 (франц.)

Описан новый промышленный метод синтеза этилового эфира *бис*-(4-оксикумаринил)-3-уксусной к-ты (I) («пеллентана»— синтетич. антикоагулянта, используемого для лечения тромбоза). Метод основан на конденсации 4-оксикумарина с глиоксиловой к-той (II) (2,5%-ный р-р) в CH_3COOH (нагревание несколько минут), приводящей к образованию *бис*-(4-оксикумаринил)-3-уксусной к-ты (III), т. пл. 215°, с последующей этерификацией III (спирт, конц. H_2SO_4, кипячение 15 час.) в I, т. пл. 174—175°. Разработан электролитич. способ синтеза II из щавелевой к-ты (IV). Католит — 1,6 н. р-р IV в 0,5 н. H_2SO_4; анод — Pb, катод — Hg; электролиз ведут при 10—15°, плотность тока 0,10 $A/см^2$, напряжение 8,5 *в*, длительность электролиза 4 часа, выход II 69,55%. Л. Я.

19256. **Метилирование флавоноидов в ядро.** Джайн, Сешадри (Nuclear methylation of flavonoids. Jain A. C., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, A14, № 5, 227—234 (англ.)

Обзор р-ции метилирования флавонов, изофлавонов, хромонов; рассматривается механизм р-ции. Библ. 58 назв. М. В.

19257. **Синтез водорастворимых производных келлина с основными группами.** Клоза (Synthese wasserlöslicher Derivate des Khellins mit basischen Gruppen. Klosa J.), Pharmazie, 1955, 10, № 1, 62—63 (нем.)

Получены водорастворимые производные келлина (диметилового эфира 5,8-диокси-2-метилфуро-(4′,5′-6,7)-хромона): 5,8-диокси-2-метилфуро-(4′,5′-6,7)-хромон (I), а также его замещ., в которых OH-группа в положении 5 или 8 этерифицирована следующими радикалами: β-диметиламиноэтилом (II), β-диэтиламиноэтилом (III) и β-пиперидиноэтилом (IV). I получают нагреванием 1—2 часа келлина с MgJ_2 при 160—165°, т. пл. 280—281°. 3 *г* I растворяют в р-ре C_2H_5ONa (из 0,6 *г* Na в 100 *мл* абс. сп.), нагревают 1 час при 70°, охлаждают до ~20° и приливают р-р 1 *г* β-диметиламиноэтилхлорида в 10 *мл* эфира; кипятят 3 часа, р-рители отгоняют в вакууме, остаток извлекают водой и получают II (все операции проводят в токе N_2), т. пл. 123—125° (из бзн.); хлоргидрат, т. пл. 244—246° (из сп.-эф.). Аналогично получают III; хлоргидрат, т. пл. 241—243°, и IV, т. пл. 108—110° (из бзл.). А. П.

19258. **Синтез 6,7-бензогомохромана.** Чаттерджи (Synthesis of 6 : 7-benzohomochroman. Chatterjea J. N.), J. Indian Chem. Soc., 1955, 32, № 4, 203—205 (англ.)

Описано получение 6,7-бензогомохромана (I) восстановлением β-(2-метоксинафтоил-1)-пропионовой к-ты (II) по Клемменсену до γ-(2-метоксинафтил-1)-масляной к-ты (III), деметилировании III действием HBr в CH_3COOH до соответствующего нафтола (IV), восстановлением IV действием $LiAlH_4$ и циклизацией образовавшегося при этом диоксисоединения (V). Окислить IV до соответствующего дегидросоединения при действии щел. р-ра NaClO р-ра H_2O_2 в CH_3COOH или HCOOH и $FeCl_3$ не удалось. Найдено, что 3,4-дигидро-4-фенил-5,6-бензокумарин (VI) при окислении р-ром H_2CrO_4 в CH_3COOH образует хинон (VII), тогда как при действии слабых окислителей в щел. р-ре не окисляется. 10 *г* II (см. Short, J. Chem. Soc., 1936, 319) восстанавли-

XUM

вают по методу Клемменсена и получают **III**, выход 6,6 *г*, т. пл. 79—81° (из 60%-ного сп.). 0,5 *г* **III** в 15 *мл* CH_3COOH кипятят с 30 *мл* 48%-ной HBr, выливают в воду и получают **IV**, выход 0,35 *г*, т. пл. 136—137° (из бзл.). 1 *г* **IV** в 30 *мл* абс. эфира восстанавливают действием 0,85 *г* $LiAlH_4$ в 30 *мл* эфира (72 часа, 20°) и получают **V**, выход 0,85 *г*. Р-р 0,85 *г* **V** в 5 *мл* лед. CH_3COOH насыщают сухим HBr, оставляют на ~16 час., нейтрализуют водн. р-ром NaOH, нагревают 2 часа, экстрагируют эфиром и из эфирного р-ра получают **I**, выход 0,13 *г*, т. кип. 179—182°/2 *мм* (т-ра бани). 1 *г* **VI** в 15 *мл* CH_3COOH обрабатывают при т-ре ниже 50° 2 *г* H_2CrO_4 в разб. CH_3COOH, через 2 часа (~20°) выливают в воду, экстрагируют эфиром и из эфирного р-ра получают **VII**, выход 0,4 *г*, т. пл. 185° (из сп.); моно-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 277° (разл.; из сп.). Приведены данные ИК-спектра **I**. В. З.

19259. Взаимодействие α-окисей ацетиленового и винилацетиленового ряда с сероводородом. Перевеc Ф. Я., Вестн. Ленингр. ун-та, 1955, № 5, 145—161

Показано, что H_2S (**I**) присоединяется к α-окисям ацетиленового и винилацетиленового ряда (общей ф-лы $RC \equiv CCR''CH(R')O$ (**II**)) в присутствии $Ba(OH)_2$ с образованием соединений ряда тиофена. Обсужден механизм р-ции. Из полученных результатов следует, что присоединение **I** в присутствии щел. катализатора происходит по правилу Красуского, т. е. с раскрытием окисного кольца у более гидрогенизированного атома углерода. Несимметрично двузамещ. окиси (**II**, R′ = H) оказываются более реакционноспособными, чем трехзамещенные. Наличие заместителя R у тройной связи повышает реакционную способность окиси. Радикалы R по их влиянию располагаются в ряд: $CH_2 = CH \simeq$ $\simeq (CH_3)_2COH > C_6H_5 > CH_3$. Смешивают 20 *г* $Ba(OH)_2$ и 150 *мл* воды, пропускают **I** при перемешивании в течение нескольких минут, затем, не прекращая подачи **I**, вводят окись. По окончании р-ции добавляют рассчитанное кол-во CH_3COOH, продукт р-ции извлекают эфиром. Подобным образом из 2-метилоксидо-1,2-гексен-5-ина-3 (**III**), 3-метилоксидо-2,3-гептен-6-ина-4 (**IV**), 3-метилоксидо-2,3-гексина-4,2-этилоксидо-1,2-пентина-3, 2-метил-4-фенилоксидо-1,2-бутина-3, 2-этил-4-фенилоксидо-1,2-бутина-3 и 3-метил-5-фенилоксидо-2,3-пентина-4 получены соответственно: 2-винил-4-метилтиофен (**V**), т. кип. 67—70°/10 *мм*, n_D^{20} 1,5590, d_4^{20} 1,0110, 2-винил-4,5-диметилтиофен, т. кип. 68—70°/8 *мм*, n_D^{20} 1,5545, d_4^{20} 0,9938, 2,4,5-триметилтиофен, т. кип. 162—163° n_D^{20} 1,5114, d_4^{20} 0,9743, 2 метил-4-этилтиофен, т. кип. 161—162°, n_D^{20} 1,5087, d_4^{20} 0,9740, 2-фенил-4-метилтиофен, т. кип. 123—124°/5 *мм*, т. пл. 16,5—17°, n_D^{20} 1,6299, d_4^{20} 1,1102 (ртутное производное, т. пл. 177—179°), 2-фенил-4-этилтиофен, т. кип. 125—126°/3 *мм*, n_D^{20} 1,6115, d_4^{20} 1,0779 (ртутное производное, т. пл. 194—196°), и 2-фенил-4,5-диметилтиофен, т. кип. 139—140°/5 *мм* т. пл. 30—31° (ртутное производное, разлагается при 240°). Р-ция **III** (несимметрично двузамещ. окись) с **I** заканчивается через несколько минут, **IV** (трехзамещ. окись) реагирует даже через 10 час. (при 60—70°) лишь на 50%, двузамещ. фенилацетиленовые окиси реагируют быстрее (2—4 часа при 60—70°), чем алкилацетиленовые окиси. Строение **V** доказано гидрированием в 2-этил-4-метилтиофен, т. кип. 158—159°, n_D^{20} 1,5061, d_4^{20} 0,9652, и окислением в 4-метилтиофенкарбоновую-2 к-ту, т. пл.119—121°. Р-цией **I** с γ-спиртоокисями-2,5-диметилоксидо-1,2-гексин-3-олом-5, 2,5-диметилоксидо-1,2-гептин-3-олом-5, 3,6-диметилоксидо-2,3-гептин-4-олом-6, 2-метил-4-(1-оксициклогексил)-оксидо-1,2-бутином-3 и 2-метил-4-(1-оксипентил)-оксидо-1,2-бутином-3 получены третичные спирты тиофенового ряда: 2-(α-оксиизопропил)-4-метилтиофен, т.кип. 100—101°/9 *мм*, т.пл. 37—39°, 2-(α-окси-*втор*-бутил)-4-метилтиофен,т.кип. 88—89°/3*мм*, n_D^{20} 1,5240, d_4^{20} 1,0492, 2-(α-оксиизопропил)-4,5-диметилтиофен, т. кип. 85—87°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5230, d_4^{20} 1,0420, 2-(α-оксициклогексил)-4-метилтиофен, т. кип. 124—126°/2 *мм*, т. пл. 52—53°, и 2-(α-оксициклопентил)-4-метилтиофен, т. кип. 105—106°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5434, d_4^{20} 1,1010. Дегидратацией этих спиртов с помощью 10%-ной H_2SO_4 (несколько минут, при нагревании) получены с выходом 72%, соответственно (приведены название, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20}, d_4^{20}): 2-изопропенил-4-метилтиофен, 61—62/5, 1,5493, 0,9976; 2-изобутенил-4-метилтиофен, 65—66/3, 1,5513, 0,9981; 2-изопропенил-4,5 диметилтиофен, 66—67/2, 1,5418, 0,9860; 2-циклогексенил-4-метилтиофен, 105—106/3, 1,5790, 1,0580, и 2-циклопентенил-4-метилтиофен, 76—77/0,5, 1,5765, 1,0550. Подобно **I** реагирует с окисями ацетиленового и винилацетиленового ряда также селенистый водород, что позволило получить 2-винил-4-метилселенофен, т. кип. 30—30.5°/0,5 *мм*, n_D^{20} 1,5902, d_4^{20} 1,3360, и 2-(α-оксиизопропенил)-4-метилселенофен, т. кип. 77—78°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5530, d_4^{20} 1,3433. А. Ф.

19260. Тиофентрикарбоновые кислоты. Джонс (Thiophenetricarboxylic acids. Jones Reuben G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4163—4164 (англ.)

Синтезированы тиофентрикарбоновая-2,3,4 (**I**) и-2,3,5 (**II**) к-ты из диэтилового эфира α-диэтоксиметил-α′-этоксалилянтарной к-ты $(C_2H_5O)_2CHCH(COOC_2H_5)CH(COOC_2H_5)COCOOC_2H_5$(**III**) и диэтилового эфира αα-диэтокси-α′-этоксалилглутаровой к-ты $C_2H_5OOCC(OC_2H_5)_2CH_2CH(COOC_2H_5)COCOOC_2H_5$ (**IV**) соответственно. 0,25 моля **III** кипятят 2 часа с 0,25 моля P_2S_5 в 350 *мл* толуола, толуольный слой промывают охлажд. р-ром 2 н. NaOH, упаривают в вакууме, фракцию 130—200°/2—5 *мм* (вторично 140—160°/0,2 *мм*) нагревают с р-ром 20 *г* NaOH в 50 *мл* воды и 25 *мл* спирта, подкисляют HCl (к-та), упаривают досуха и экстрагируют эфиром **I**, выход 26%, т. пл. 247—249° (из лед. CH_3COOH; сублимируется >225°). Триметиловый эфир (CH_3OH, H_2SO_4), выход 80%, т. пл. 87—87,5°. Аналогично из **IV** и P_2S_5 получена **II**, выход 4%, т. пл. 214—216° (из лед. CH_3COOH); триметиловый эфир, т. пл. 82,5—83°. Из этих данных следует, что в-во, т. пл. 118°, описанное как триметиловый эфир **II** (Messinger, Ber., 1885, **18**, 2300) не является таковым. А. К.

19261. Нитрование некоторых 2- и 3-аминопроизводных дибензтиофена. Гилман, Уайлдер (The nitration of some 2- and 3-amino derivatives of dibenzothiophene. Gilman Henry, Wilder Gene R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3920 (англ.)

Нитрованием 2-бензоиламинодибензтиофена (**I**) получен 3-нитро-2-бензоиламинодибензтиофен (**II**), а нитрованием 3-бензоиламинодибензтиофена (**III**) — 4-нитро-3-бензоиламинодибензтиофен (**IV**). Р-р 0,0352 моля 2-аминобензтиофена и 3 *мл* пиридина в 100 *мл* C_6H_6 обрабатывают 5 *мл* C_6H_5COCl и получают **I**, выход 60%, т. пл. 199—200°. Аналогично из 3-аминодибензтиофена получают **III**, выход 96,7%, т. пл. 227—228°. К 0,015 моля **III** в 100 *мл* лед. CH_3COOH в течение 15 мин. приливают 8 *мл* 90%-ной HNO_3 и через 15 мин. отделяют **IV**, выход 52%, т. пл. 246—247°. Аналогично

XUM

из 0,0182 моля **I** в 50 *мл* лед. CH_3COOH и 7 *мл* 90%-ной HNO_3 получают **II**, выход 67%, т. пл. 213—214°. 0,00288 моля **IV** омыляют 2 часа кипячением с 5 *г* KOH в 25 *мл* воды и 25 *мл* спирта и получают 4-нитро-3-аминодибензтиофен, выход 81%, т. пл. 244—245°.

Л. Я.

19262. Некоторые производные тетрагидротиапирана как возможные местные анестетики. Баркенбус, Вулнер (Some derivatives of tetrahydrothiapyran as possible local anesthetics. Barkenbus Charles, Wuellner James A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 14, 3866—3869 (англ.)

Приготовлены производные 4-аминотетрагидротиапирана (**I**), обладающие местноанестетич. свойствами. **I** получен восстановлением оксима тетрагидро-1,4-тиапирона (**II**) Na в спирте; 4-бензосульфопроизводное **I**, т. пл. 94,4°; 4-бензоильное производное **I**, т. пл. 119°, и 4-ацетильное производное **I** (**III**), т. пл. 159,6°. При окислении **III** и тетрагидро-1,4-тиапирона (**IV**) H_2O_2 выделены диоксид **III** (**V**) и диоксид **IV** (**VI**) соответственно. Последний с NH_2OH дает оксим **VI** (**VII**). Диоксид **I** (**VIII**) получен как омылением **V**, так и восстановлением **VII** над скелетным Ni. **VIII** является более слабым основанием (K_0 1,61·10^{-7}), чем **I** (K_0 1 86·10^{-5}). **I** с $ClCH_2CH_2OH$ (**IX**) образует 4-(2-оксиэтиламино)-тетрагидротиапиран (**X**), в то время как **VIII** не алкилируется даже в жестких условиях. 4-(2-оксиэтиламино)-тетрагидротиапирандиоксид-1 (**XI**) получен восстановительным алкилированием **VI** с $NH_2CH_2CH_2OH$ (**XII**) в присутствии скелетного Ni под давлением. Хлоргидрат **X** с *n*-$NO_2C_6H_4COCl$ (**XIII**) образует хлоргидрат β-(4-тетрагидротиапираниламино)-этилового эфира *n*-нитробензойной к-ты (**XIV**), тогда как хлоргидрат **XI** с **XIII** не реагирует, а свободное основание дает хлоргидрат N-(*n*-нитробензоил)-N-(2-оксиэтил)-4-аминотетрагидротиапирандиоксида-1 (**XV**). $SnCl_2$ восстанавливает **XIV** и **XV** в хлоргидрат β-(-4-тетрагидротиапираниламино)-этилового эфира *n*-аминобензойной к-ты (**XVI**) и хлоргидрат N-(*n*-аминобензоил)-N-(2-оксиэтил)-4-аминотетрагидротиапирандиоксида-1 (**XVII**) соответственно. В **XV** не наблюдалась миграция ацильного остатка от атома N к O. Из **I** и ω-хлор-2,6-диметилацетанилида (**XVIII**) получен ω-(4-тетрагидротиапираниламино)-2,6-диметилацетанилид (**XIX**). Последний обладает местным анестезирующим действием, равным прокаину (**XX**), но имеет несколько большее раздражающее действие. **XVI** обладает меньшей активностью, чем **XX**, и большим раздражающим действием. Полученные соединения не обладают антиконвульсивной активностью. В кипящий р-р 0,152 моля **II** в 500 *мл* абс. спирта прибавляют 2,2 *г-атома* Na, охлаждают льдом с солью, подкисляют конц. HCl (300 *мл*), спирт отгоняют, подщелачивают конц. р-ром NaOH, извлекают эфиром и получают **I**, выход 30%, т. кип. 51,8—53°/2 *мм*, т. пл. 33—34°. К 0,033 моля 30%-ной H_2O_2 постепенно прибавляют при перемешивании и охлаждении 0,032 моля **III**, оставляют на 2 часа при ≃20°, упаривают досуха и получают **V**, выход 65%, т. пл. 201,6—203,6° (разл.; из CH_3COOH-эф.). К 0,086 моля **IV** в 25 *мл* ацетона при охлаждении постепенно прибавляют 0,22 моля 30%-ной H_2O_2, через 24 часа упаривают досуха, остаток растворяют в 200 *мл* воды, прибавляют 0,144 моля $NH_2OH \cdot HCl$ и 0,147 моля $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, кипятят 2 часа, упаривают, остаток извлекают горячим ацетоном, ацетон отгоняют и получают **VII**, выход 80%, т. пл. 197,8° (разл.; из CH_3OH). 0,061 моля **VII** в 100 *мл* абс. спирта восстанавливают над 1 *г* скелетного Ni при 40° и ~90 *ат*, фильтрат насыщают HCl (газом), прибавляют 100 *мл* эфира и охлаждают до —20°, получают хлоргидрат **VIII**, выход 60%, т. пл. > 250°; основание **VIII**, выход 80%, т. пл. 85—86° (из хлф.-скеллисольв A). 0,086 моля **I** и 0,043 моля **IX** в 150 *мл* сухого C_6H_6 кипятят 80 час. (через каждые 8 час. отфильтровывают хлоргидрат **I**), C_6H_6 отгоняют и получают **X**, выход 75%, т. кип. 132—135°/1 *мм*, т. пл. 46,1°, K_0 6,04·10^{-7}. 0,041 моля **VI** и 0,0405 моля **XII** с 1 *г* скелетного Ni в 100 *мл* абс. спирта восстанавливают при 50° и ~90 *ат*, фильтрат упаривают, остаток растворяют в 100 *мл* горячего $CHCl_3$, прибавляют эфир, охлаждают до —20°, декантируют и вновь прибавляют эфир (операцию повторяют до появления кристаллич. в-ва); получают **XI**, выход 70%, т. пл. 80,4° (из хлф. -эф.), K_0 2,10·10^{-8}. 0,062 моля **X** в 20 *мл* $CHCl_3$ насыщают сухим HCl, прибавляют 0,062 моля **XIII** в 20 *мл* $CHCl_3$, нагревают 48 час. при 50—55°, $CHCl_3$ декантируют, остаток промывают эфиром и получают **XIV**, выход 60%, т. пл. >250° (из водн. сп.). 0,071 моля $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 16 *мл* конц. HCl охлаждают до 0°, прибавляют 0,027 моля **XIV**, поддерживая т-ру не выше 75°, охлаждают, выливают в охлажд. р-р KOH, извлекают эфиром, эфир отгоняют, остаток растворяют в абс. спирте, прибавляют 1 моль конц. HCl и получают **XVI**, выход 60%, т. пл. >250° (из водн. сп.). 0,073 моля **XVIII** и 0,035 моля **I** в 80 *мл* сухого C_6H_6 кипятят 6 час., охлаждают, насыщают HCl (газом), осадок промывают эфиром и получают хлоргидрат **XIX**, выход 52%, т. пл. >250° (из воды); основание **XIX**, т. пл. 109,2° (из водн. сп.). К 0,026 моля **XI** в 25 *мл* $CHCl_3$ частями прибавляют р-р 0,026 моля **XIII** в 25 *мл* $CHCl_3$, через 1,5 часа разбавляют 100 *мл* эфира, оставляют на 1 час и получают **XV**, выход 61%, т. пл. > 250° (из сп.-эф.). 0,0044 моля $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 2 *мл* конц. HCl охлаждают до 0°, прибавляют 0,0027 моля **XV**, выливают в охлажд. конц. р-р KOH, извлекают $CHCl_3$, насыщают HCl и получают **XVII**, выход 40%, т. пл. >250° (из водн. сп.). Все т-ры плавления исправлены.

М. Л.

19263. К подвижности диэтиламиногруппы. II. Синтез α-метилпирролидина. Ставровская В. И., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 1, 148—150

Описан синтез α-метилпирролидина (**I**) и N-бензилпроизводного **I** (**II**) из 1-диэтиламино-4-аминопентана (**III**) или соответственно N-бензилпроизводного **III** (**IV**), осуществляемый нагреванием монохлоргидрата основания. Смесь 9,5 *г* **III** и 13,8 *г* его дихлоргидрата нагревают в трубке 20 час. при 180—185°, реакционную массу обрабатывают 40%-ным водн. NaOH, извлекают эфиром и вытяжку разгоняют; выход **I** 60%, т. кип. 94—98°/ 734 *мм*. 12,6 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ и 32 *г* **III** нагревают 6 час. при 100°, обрабатывают 10%-ным водн. NaOH, извлекают эфиром и перегонкой вытяжки выделяют **IV**, выход 50%, т. кип. 134—135°/4 *мм*. Смесь 5 *г* **IV** и 6,5 *г* его дихлоргидрата нагревают в трубке 11 час. при 185—190° и после обработки, аналогичной указанной выше, выделяют **II**, выход 67%, т. кип. 84°/5 *мм*, 101°/10 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 172—173° (из ацетона или сп. +эф.). **II** получен также действием $C_6H_5CH_2Cl$ на **I**, выход 60%. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 5583.

Л. Е.

19264. Синтез опсопирролдикарбоновой кислоты. Мак-Дональд, Мак-Дональд (The synthesis of opsopyrrole-dicarboxylic acid. Mac Donald D. M., MacDonald S. F.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 4, 573—579 (англ.)

Изучено (см. также J. Chem. Soc., 1952, 4184) галогенирование действием SO_2Cl_2 метильных групп 2-карбэтокси-3-карбэтоксиметил-4-карбэтоксиэтил-5-метилпиррола (**Iа**) и его изомера (**Iб**) С 2 молями SO_2Sl_2 образуются дихлорметильные производные, которые, без выделения, превращены в соответствующие альдегиды (**Iв**) и (**Iг**). С 3 молями SO_2Cl_2 **Iа** образует трихлорметильное производное (**Iд**), превращенное в к-ту (**Iе**). Выделены также продукты превращения полученных в-в (**Iж—м**). Опсопирролдикарбоновая к-та **Iл**, один из гипотетич.

продуктов восстановления уропорфиринов, получена щел. декарбоксилированием Iе. Установлено, что примеси в абс. эфире, применяемом в р-ции хлорирования с помощью SO_2Cl_2 могут существенно влиять на течение процесса. Так, в случае хлорирования Iб, если эфир высушен P_2O_5, а не H_2SO_4, при гидролизе вместо Iг с выходом 70—90% образуется 3,3′-ди-(карбэтоксиметил)-4,4′-ди-(β-карбэтоксиэтил)-5,5′-дикарбэтоксидипиррометан (т. пл. 146°), идентичный полученному гидролизом (Iн). Строение Iл подтверждено превращением Iл в 3-метил-4-(β-карбоксиэтил)-пиррол (II). При р-ции Iл с CH_2O получена смесь уропорфиринов, содержащих только октакарбоновые к-ты (III). Усовершенствован метод получения этилового эфира ацетондикарбоновой к-ты (IV), требуемого для синтеза Iа.

$$R''OOCCH_2CH = C(R')NHC(R''') = CCH_2CH_2\,COOR''\ (\text{Iа—н})$$

Iа $R' = COOC_2H_5$, $R'' = C_2H_5$, $R''' = CH_3$; Iб $R' = CH_3$, $R'' = C_2H_5$, $R''' = COOC_2H_5$; Iв $R' = COOC_2H_5$, $R'' = C_2H_5$, $R''' = CHO$; Iг $R' = CHO$, $R'' = C_2H_5$, $R''' = COOC_2H_5$; Iд $R' = COOC_2H_5$, $R'' = C_2H_5$, $R''' = CCl_3$; Iе $R' = COOC_2H_5$, $R'' = C_2H_5$, $R''' = COOH$; Iж $R' = COOC_2H_5$, $R'' = C_2H_5$, $R''' = H$; Iз $R' = COOH$, $R'' = R''' = H$; Iи $R' = CHO$, $R'' = H$, $R''' = COOH$; Iк $R' = CH = NOH$, $R'' = H$, $R''' = COOH$; Iл $R' = R'' = R''' = H$; Iм $R' = R''' = H$, $R'' = CH_3$; Iн $R' = CH_2Br$, $R'' = C_2H_5$, $R''' = COOC_2H_5$

К р-ру 12,95 *г* Iа в 200 *мл* абс. эфира при т-ре < 4° прибавляют 10 *мл* SO_2Cl_2, через 35 мин. в вакууме (20°) удаляют эфир, затем трижды прибавляют и отгоняют в вакууме по 100 *мл* эфира. К полученному Iд прибавляют 40 *г* CH_3COONa в 650 *мл* кипящей воды, кипятят 3 мин. и быстро охлаждают, прибавлением $NaHCO_3$ растворяют осадок и р-р экстрагируют эфиром. Водн. слой насыщают при 20° SO_2, охлаждают до 0°, получают Iе, выход 62%, т. пл. 140—141° (из водн. сп.). Iе нагревают при 240° в токе N_2 до прекращения выделения CO_2, сублимируют в вакууме, получают Iж, выход 25%, т. пл. 51—52° (из эф.-гексана). 0,407 *г* Iж кипятят 1 час с 10 *мл* 5%-ного р-ра KOH в 50%-ном спирте. Р-р пропускают через слой H^+-формы амберлита IR-120 (V), вымывают 150 *мл* воды и упаривают в вакууме, получают Iз, выход 47%, т. пл. 178° (разл.; из ацетона). 0,5 *г* Iе и 3 *мл* 10%-ного р-ра NaOH нагревают в атмосфере N_2 2 часа в запаянной трубке при 175—180°. Аналогично Iз выделяют Iл, выход 83%, т. пл. 139—140° (из эф. осажден гексаном). Iл этерифицируют эфирным р-ром CH_2N_2, получают Iм, выход 90%, т. кип. 135—137° (баня) /10^{-4} *мм*. 0,275 *г* Iл и 3 *мл* воды нагревают в запаянной трубке 2 часа при 150°, сушат при низкой т-ре и извлекают эфиром II, выход 0,065 *г*, т. пл. 118,5—120° (из хлф.-гексана и сублимирован). 0,100 *г* Iл, 40 *мл* 1%-ного р-ра CH_2O и 200 *мл* 0,5%-ной HCl кипятят 20 мин., охлаждают и продувают воздухом 12 час. Полученный осадок обрабатывают метанольным HCl и после тщательной очистки выделяют смесь метиловых эфиров III, т. пл. 252—258°, гидролизом которой получают III. 1,0 *г* Iа в 10 *мл* абс. эфира обрабатывают 0,477 *г* SO_2Cl_2, аналогично синтезу Iд из Iа. Полученное дихлорпроизводное кипятят 3 мин. с 2 *г* CH_3COONa в 50 *мл* воды, быстро охлаждают до 0°, получают Iв, выход 77%, т. пл. 83,5—84° (из водн. сп.). Аналогично из Iб получают Iг, выход 88%, т. пл. 80,5—81° (из водн. сп.). 16 *г* Iг нагревают с 200 *мл* 10%-ного р-ра NaOH в атмосфере N_2 при 100° 2 часа. Р-р пропускают через слой V, вымывают 3 *л* воды и концентрируют при 60°/10 *мм*. После обычной обработки получают Iи, выход 74%, т. разл. 240° (из ацетона). 8,99 *г* I и 8,4 *г* NaOH и 4,7 *г* хлоргидрата NH_2OH в 500 *мл* воды выдерживают 18 час. при 20°, затем 1,5 часа при 100°. Р-р пропускают через слой V, вымывают 3 *л* воды, нейтрализуют NaOH до pH 4 и концентрируют в токе N_2 в вакууме. После обычной обработки получают Iк, выход 86%, т. пл. 204° (разл.; из ацетона). К 550 *г* безводн. лимонной к-ты прибавляют 1100 *г* 15—18%-ного олеума при т-ре < 40°, выдерживают 3 часа при 35—40°, охлаждают до —15° и прибавляют 1 *л* охлажд. до —15° спирта, удерживая т-ру < 0° с помощью твердой CO_2. После выдержки 12 час. при 0° р-р выливают в 3,5 *л* ледяной воды, экстрагируют C_6H_6, получают IV, выход 68%, т. кип. 93—96°/0,8 *мм*, n^{25}_D 1,4391. А.

19265. Фуран-, пиррол- и тиофендикарбоновые-2,3 кислоты. Джонс (2,3-Furan, pyrrole and thiophenedicarboxylic acids. Jones Reuben G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 15, 4069—4074 (англ.)

Описан синтез этилового эфира 2-формил-4-кетовалериановой к-ты (I), этилового эфира 2-этоксалил-4-кетовалериановой к-ты (II) и нитрила 2-этоксалил-4-этоксибутен-3-овой к-ты (III) и их циклизация в производные фурана, пиррола и тиофена. Для того чтобы конденсация этилового эфира левулиновой к-ты (IV) по Клайзену проходила только в α-положении, IV превращен в этиловый эфир 4,4-диэтоксивалериановой к-ты (V); последний при нагревании в присутствии следов к-т легко теряет молекулу спирта с образованием этилового эфира 4-этоксипентен-3-овой к-ты (VI). Конденсация V или лучше VI с $HCOOC_2H_5$ в присутствии Na дает I, а с этиловым эфиром щавелевой к-ты (VII) — II. При конденсации 4,4-диэтоксибутиронитрила (VIII) с VII в присутствии C_2H_5ONa образуется 2-этоксалил-4,4-диэтоксибутиронитрил (IX), который при перегонке в вакууме превращается в III. Циклизация I, II и III (или IX) в присутствии конц. H_2SO_4 приводит соответственно к этиловому эфиру 5-метилфуранкарбоновой-3 к-ты (X), диэтиловому эфиру 5-метилфурандикарбоновой-2,3 к-ты (XI) и этиловому эфиру 3-карбамилфуранкарбоновой-2 к-ты (XII). В продуктах циклизации не было обнаружено производных 3-оксипирона-2. Превращение I и II в производные пиррола произведено путем обработки их аммиаком, а затем H_2SO_4 (РЖХим, 1955, 48945). По-видимому, при р-ции I и II с NH_3 промежуточно образуются енамины $CH_3COCH_2C(COOC_2H_5) = C(NH_2)R$ (XIII, R = H) и соответственно (XIV, $R = COOC_2H_5$). Из I получен этиловый эфир 5-метилпирролкарбоновой-3 к-ты (XV). При обработке XIV конц. H_2SO_4 и выливании смеси в абс. спирт образуется диэтиловый эфир 5-метилпирролдикарбоновой-2,3 к-ты (XVI); при выливании в ледяную воду наряду с незначительным кол-вом XVI выделено в-во, являющееся либо 3-карбэтокси-5-метилпирролкарбоновой-2 (XVII), либо 2-карбэтокси-5-метилпирролкарбоновой-3 к-той (XVIII). Вероятно, XVII (или XVIII) существует в виде двух кристаллич. модификаций, так как из неочищ. продукта р-ции выделено два в-ва, дающие при анализе одинаковые результаты, но имеющие различные т-ры плавления; возможно также, что при р-ции получается смесь изомеров. При омылении оба в-ва превращаются в 5-метилпирролдикарбоновую-2,3 к-ту (XIX). Этерификация XVII (или XVIII) и XIX сопровождается декарбоксилированием и приводит к XV. К-та XVII (или XVIII) была синтезирована также без применения H_2SO_4 действием NH_3 в спирте на II. При замене NH_3 на $C_6H_5NH_2$ получен диэтиловый эфир 1-фенил-5-метилпирролдикарбоновой-2,3 к-ты (XX). Действием P_2S_5 на II получен диэтиловый эфир 5-метилтиофендикарбоновой-2,3 к-ты, гидролиз которого приводит к соответствующей дикарбоновой к-те (XXI). При р-ции IX и P_2S_5 с последующим гидролизом образуется незначительное кол-во тиофендикарбоновой-2,3 к-ты и в-во состава $C_6H_5NO_2S_2$, которому авторы приписывают строение (XXII), подтверждаемое ИК-спектром (приведены частоты). Смешивают 0,1 моля IV,

1,1 моля абс. спирта, 1,1 моля $HC(OC_2H_5)_3$ (**XXIII**) и 10 капель конц. H_2SO_4, на другой день прибавляют 3 *мл* триэтаноламина и получают **V**, выход 94,5%, т. кип. 98—100°/7 *мм*, n_D^{25} 1,4219, d_{25}^{25} 0,9600. Смешивают 144 *г* **IV**, 50 *г* абс. спирта, 165 *г* **XXIII** и 10 капель конц. H_2SO_4, оставляют стоять 3 часа, нагревают 16 час. и при перегонке собирают 120 *г* **VI**, т. кип. 79—82°/7 *мм*. Фракцию 82—100°/7 *мм* нагревают 3 часа с 3 каплями конц. H_2SO_4 и дополнительно выделяют 30 *г* **VI**, выход **VI** 87%, т. кип. 74°/5 *мм*, n_D^{25} 1,4316, d_{25}^{25} 0,9612. К смеси 500 *мл* эфира, 13 *г* Na и 5 *мл* абс. спирта прибавляют по каплям смесь 0,5 моля **VI** и 0,6 моля $HCOOC_2H_5$, на другой день обрабатывают ледяной водой при 0°, отделяют эфирный слой, водный слой подкисляют и выделяют **I**, выход 35%, т. кип. 83—86°/0,1 *мм*, n_D^{25} 1,4225, d_{25}^{25} 1,156. При применении 0,5 моля **V** вместо **VI** выход **I** составляет 29%. Аналогично **I** из 0,5 моля **VI** и 0,5 моля **VII** получают **II**, выход 41%, т. кип. 130—135°/0,5 *мм*, n_D^{25} 1,4540, d_{25}^{25} 1,145; при проведении р-ции с **V**, выход **II** составляет 30%. К C_2H_5ONa (из 12 *г* Na и 25 *мл* абс. спирта) в 400 *мл* эфира прибавляют по каплям 0,51 моля **VII** и в один прием — 0,5 моля **VIII**, оставляют на 3 дня при 20°, выливают в 1 *л* ледяной воды, водн. слой подкисляют охлажд. 6 н. H_2SO_4 и получают неочищ. **IX**, выход 54%. 20 *г* **IX** перегоняют в вакууме и получают **III**, выход 70%, т. кип. 123—124°/0,5 *мм*, n_D^{25} 1,4770, d_{25}^{25} 1,131. К 75 *мл* конц. H_2SO_4 за 3 мин. прибавляют при 50° 40 *г* неочищ. **I**, через 5—8 мин. быстро охлаждают до 20°, выливают на 500 *г* льда, экстрагируют эфиром и получают **X**, выход 38%, т. кип. 69—71°/6 *мм*, n_D^{25} 1,4590, d_{25}^{25} 1,066. 1 *г* **X** нагревают с 1 *г* KOH в 10 *мл* 50%-ного спирта и получают 5-метилфуранкарбоновую-3 к-ту, т. пл. 115—116° (из воды, с последующей возгонкой). Аналогично **I** действием 100 *мл* конц. H_2SO_4 на 57 *г* неочищ. **II** получают **XI**, выход 31%, т. кип. 157—158°/10 *мм*, n_D^{25} 1,4825, d_{25}^{25} 1,137; выход **XI** из перегнанного **II** составляет 75%. При омылении **XI** спирт. NaOH получают 5-метилфурандикарбоновую-2,3 к-ту, т. пл. 197° (из воды). К 150 *мл* конц. H_2SO_4 при 50° медленно прибавляют 50 *г* неперегнанного **IX**, через 0,5 часа охлаждают до 20°, выливают на 750 *г* льда, собирают осадок, фильтрат экстрагируют этилацетатом, в горячем экстракте растворяют осадок и по упаривании р-ра получают **XII**, выход 54%, т. пл. 171—172° (из воды). При циклизации **III** выход **XII** 80%. При омылении **XII** 20%-ным NaOH получают фурандикарбоновую-2,3 к-ту, выход 76%, т. пл. 223—224° (из воды). Смесь 0,145 моля **I**, 200 *мл* сухого эфира и 0,165 моля 14%-ного спирт. NH_3 упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 75 *мл* конц. H_2SO_4 при т-ре не выше 50°, через 5 мин. охлаждают и выливают на 500 *г* льда, экстрагируют этилацетатом и вытяжку разгоняют; выход **XV** 14%, т. кип. 135—150°/0,5 *мм*, т. пл. 70—71° (из петр. эф.). К р-ру 0,39 моля неперегнанного **II** в 200 *мл* сухого эфира медленно прибавляют 15%-ный спирт. р-р 0,44 моля NH_3, упаривают в вакууме, прибавляют 250 *мл* конц. H_2SO_4, через 10 мин. выливают на 1500 *г* льда, экстрагируют этилацетатом и при разгонке вытяжки выделяют загрязненный **XI** (10 *г*) и 7 *г* **XVI**, т. кип. 160—170°/0,5 *мм*. Из водн. слоя при стоянии выкристаллизовывается **XVII** (или **XVIII**), выход 47% (неочищ.), т. пл. 212—214° (из абс. сп.). Неочищ. **XVII** (или **XVIII**) с т. пл. 160—180° после перегонки (т. кип. 215—225°/6 *мм*) плавится при 165—175°. Смесь 0,1 моля неперегнанного **II**, 50 *мл* сухого эфира и 0,3 моля 14%-ного спирт. NH_3 оставляют на 4 дня, прибавляют 150 *мл* воды, подкисляют 25 *мл* HCl и с выходом 37% получают **XVII** (или **XVIII**). Р-р 5 *г* **XVII** (или **XVIII**) (т. пл. 160—180°) в 25 *мл* 10%-ного NaOH оставляют на 12 час., фильтруют, подкисляют и получают **XIX**, выход 93%, т. пл. 225—226° (разл., из воды). Нагревают 3 *г* **XIX** с 50 *мл* абс. спирта и 1,5 *мл* H_2SO_4 (14 час.) и получают **XV**, выход 92%, т. пл. 70—71°. Аналогично получают 2,3 *г* **XV** из 3 *г* **XVII** (или **XVIII**). Смесь 0,1 моля **II**, 100 *мл* эфира и 0,15 моля 14%-ного спирт. NH_3 упаривают в вакууме, обрабатывают 75 *мл* конц. H_2SO_4, выливают в 150 *мл* охлажд. абс. спирта, прибавляют 500 *мл* этилацетата и 1 *л* воды и получают **XVI**, выход 24%, т. кип. 150—160°/0,5 *мм*, т. пл. 60,5—61° (из петр. эф.). К р-ру 0,16 моля **II** в 50 *мл* сухого эфира прибавляют 0,17 моля $C_6H_5NH_2$, через 15 мин. отгоняют эфир, прибавляют 125 *мл* конц. H_2SO_4, выдерживают 5 мин. при 50°, охлаждают, выливают на 750 *г* льда и получают **XX**, выход 29%, т. кип. 170—172°/0,3 *мм*, т. пл. 56—57° (из петр. эф.); **XX** при омылении спирт. NaOH дает 1-фенил-5-метилпирролдикарбоновую-2,3 к-ту, т. пл. 135—136° (из водн. CH_3COOH). К р-ру 0,25 моля неперегнанного **II** в 350 *мл* сухого толуола прибавляют 0,25 моля P_2S_5, кипятят 4 часа, декантируют р-р, промывают водой и р-ром Na_2CO_3, перегоняют и фракцию 100—160°/6 *мм* (27 *г*) кипятят 3 часа с р-ром 20 *г* NaOH в 100 *мл* воды и 50 *мл* спирта; по упаривании в вакууме остаток растворяют в воде, подкисляют конц. HCl и получают **XXI**, выход 24%, т. пл. 218° (из лед. CH_3COOH); диметиловый эфир, т. кип. 124—128°/2 *мм*. Смесь 0,15 моля **IX**, 0,15 моля P_2S_5 и 250 *мл* толуола кипятят 1,5 часа, обрабатывают как описано выше и собранную при 110—160°/1 *мм* фракцию (15 *г*) подвергают гидролизу нагреванием с водно-спирт. NaOH; получают 9 *г* **XXII**, т. пл. 215—216° (разл.; из воды). Из 8,5 *г* неочищ. **XXII** действием CH_3OH и H_2SO_4 после обычной обработки, перекристаллизации из петр. эфира, упаривания петролейно-эфирного фильтрата и растирания остатка с 4 *мл* CH_3OH получают в общей сложности 5 *г* метилового эфира **XXII**, т. пл. 95,5—96° (из петр. эф.). 4 *мл* метанольного фильтрата после отделения метилового эфира **XX** (см. выше) упаривают и выделяют 1,5 *г* диметилового эфира тиофендикарбоновой-2,3 к-ты, т. пл. 30—32°, 0,7 *г* этого эфира при обработке $N_2H_4 \cdot H_2O$ дают 0,5 *г* 4,7-диокси-5,6-диаза-1-тиаиндена, т. пл. $>300°$. Ю. В.

XXII (S, N, S, COOH)

19266. Получение и циклизация диэтилового эфира α, α-диэтокси-α′-этоксалилглутаровой кислоты и диэтилового эфира α, α-диэтокси-α′-формилглутаровой кислоты. Джонс (Preparation and cyclization of diethyl α, α-diethoxy-α′-ethoxalylglutarate and diethyl α, α-diethoxy-α′-formylglutarate. Jones Reuben G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 15, 4074—4076 (англ.)

Синтезированы диэтиловый эфир α, α-диэтокси-α′-этоксалилглутаровой к-ты (**I**) и диэтиловый эфир α, α-диэтокси-α′-формилглутаровой к-ты (**II**) путем конденсации по Клайзену этилового эфира α, α-диэтоксиглутаровой к-ты (**III**) с этиловым эфиром щавелевой к-ты (**IV**) и $HCOOC_2H_5$ соответственно. При циклизации **I** в присутствии конц. H_2SO_4 получены 4,6-дикарбэтокси-3-оксипирон-2 (**V**) с выходом 71% и триэтиловый эфир фурантрикарбоновой-2, 3, 5 к-ты (**VI**) с выходом 7%. Строение **VI** доказано его гидролизом в фурантрикарбоновую-2, 3, 5 к-ту (**VII**). Циклизация **II** в аналогичных условиях привела только к диэтиловому эфиру фурандикарбоновой-2,4 к-ты (**VIII**); замещ. пирон-2 не был обнаружен в продуктах циклизации. Из **II** синтезированы также тиофендикарбоновая-2,4

XUM

к-та (IX) и пирролдикарбоновая-2,4 к-та (X). Автор полагает, что тенденция I циклизоваться в V, вероятно, связана с наличием в нем трех карбоксильных групп, в то время как II имеет их всего две, почему и дает только VIII. Смесь 1,83 моля диэтилового эфира α-кетоглутаровой к-ты, 2 молей $HC(OC_2H_5)_3$, 1,5 моля абс. спирта и 5 *мл* конц. H_2SO_4 после 12 час. стояния при 20° нагревают 4 часа с отгонкой $HCOOC_2H_5$ и спирта и получают III, выход 88%, т. кип. 140—145° / 7 *мм* и 133—135° / 5 *мм*, n_D^{25} 1,4310, d_{25}^{25} 1,055. К 1 *л* сухого эфира, 23 *г* Na и 10 *мл* абс. спирта прибавляют по каплям за 3—4 часа смесь 1 моля III и 1,1 моля IV, оставляют на 2 дня при 20°, приливают 1,5 *л* ледяной воды и для удаления непрореагировавшего III извлекают эфиром. Из подкисленного водн. р-ра извлекают эфиром I, выход 70%. К 400 *мл* конц. H_2SO_4 при т-ре $< 50°$ прибавляют за 10 мин. 0,55 моля I, через 10 мин. р-р медленно выливают на 1500 *г* льда, выделившийся V промывают 500 *мл* воды, 4 × 200 *мл* эфира и 600 *мл* горячей воды. Водн. р-р экстрагируют эфиром, эфирные р-ры извлекают 10%-ным Na_2CO_3 и при подкислении щел. р-ра получают дополнительное кол-во V; общий выход V 71%, т. пл. 124,5—125° (из этилацетата-петр. эф. или водн. CH_3COOH и из воды). Из эфир. р-ра с выходом 7% выделяют VI, т. кип. 180—183° / 6 *мм*, n_D^{25} 1,4865, d_{25}^{25} 1,190. 3 *г* VI кипятят 48 час. с 50 *мл* 6 н. HCl, упаривают досуха и с выходом 95% получают VII, т. пл. 258—259° (из этилацетата-петр. эф.); триметиловый эфир, т. пл. 79,5—80° (из эф.-петр. эф.). Аналогично I из III и $HCOOC_2H_5$ с выходом 60% получают II. К 50 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют при 45—50° 0,06 моля II, через 5 мин. охлаждают, медленно выливают в 500 *г* льда, экстрагируют эфиром и с выходом 55%, получают VIII, т. пл. 43—44° (из петр. эф.). При омылении VIII р-ром NaOH получают фурандикарбоновую-2,4 к-ту, т. пл. 274—275°. Смесь 18 *г* II, 13 *г* P_2S_5 и 80 *мл* толуола кипятят 1,5 часа, промывают 1 н. NaOH и получают 11 *г* жидкости с т. кип. 120—160° / 0,5 *мм*, которую нагревают 2 часа с р-ром 5 *г* NaOH в 10 *мл* воды и 25 *мл* спирта, упаривают в вакууме досуха, добавляют воду, подкисляют HCl (к-той) и получают IX, выход 45%, не плавится до 300° (разл.; из воды); диметиловый эфир, т. пл. 123° (из петр. эф.). К р-ру 0,06 моля II в 100 *мл* сухого эфира прибавляют 12 *г* холодного 14%-ного р-ра NH_3 в абс. спирте; через 10 мин. по окончании экзотермич. р-ции отгоняют в вакууме р-рители, при 0° добавляют 50 *мл* конц. H_2SO_4, выдерживают 10 мин. при 50°, охлаждают до 10° и медленно выливают в 75 *мл* абс. спирта при 0°; к полученному р-ру добавляют 200 *мл* этилацетата и 500 *мл* ледяной воды; водн. слой экстрагируют этилацетатом, объединенные экстракты упаривают, остаток омыляют водн. р-ром NaOH и с выходом 42% получают X, т. пл. 295° (разл.; из воды). Ю. В.

19267. Исследование в области соединений, содержащих трехчленное окисное кольцо. XII. Взаимодействие этилового эфира β,β′-ди тил- и этилового эфира β,β′-дипропилглицидных кислот с анилином. Мартынов В. Ф., Мартынова В. Ф., Ж. общ. химии, 1954, 24, 2146—2150

При нагревании 0,1 моля этилового эфира β,β′-диэтилглицидной к-ты (I — к-та) с 3 молями анилина (II) в запаянной трубке (23 часа, 170—180°) образуется этиловый эфир α-окси-β-этил-β-анилиновалериановой к-ты (III), выход 17%, т. кип. 165—167° / 3 *мм*. Если вести р-цию при кипячении (10 час.), то получают анилид I, выход 11 *г*, т. пл. 114—115° (из лигр.). При нагревании 3,9 *г* III с 10 *мл* конц. H_2SO_4 на голом огне до прекращения выделения газа (~120°) получают 2,3-диэтилиндол, выход 68%, т. кип. 118—120° / 2 *мм*, n_D^{20} 1,5806, d_4^{20} 1,0205; пикрат, т. пл. 121—122° (из 50%-ного сп.). При взаимодействии 0,5 моля дипропилкетона с 0,5 моля $CH_2ClCOOC_2H_5$ и 0,5 моля C_2H_5ONa при 0° по методу Дарзана получают этиловый эфир β,β′-дипропилглицидной к-ты (IV — к-та), выход 40%, т. кип. 108—110° / 10 *мм*, n_D^{20} 1,4337, d_4^{20} 0,9573. При кипячении 30 *г* этилового эфира IV (V) с 60 *г* II (45 час.) получают анилид IV, выход 20%, т. кип. 151—152° / 0,5 *мм*, т. пл. 52—53° (из петр. эф.). Присоединение II к V с разрывом окисного кольца не идет. Сообщение XI см. РЖХим, 1955, 18706. М. Г.

19268. Исследование в области соединений, содержащих трехчленное окисное кольцо. XIII. Взаимодействие этилового эфира β,β′-пентаметиленглицидной кислоты с *n*-толуидином, *o*-толуидином и *n*-анизидином. Мартынов В. Ф., Ларина Н. И., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 4, 754—757

Исследована р-ция этилового эфира β,β′-пентаметиленглицидной к-ты (I) с *o*-(II) и *n*-толуидином (III), а также *n*-анизидином (IV) с целью изучения возможности синтеза производных индола. Показано, что окисное кольцо I размыкается со стороны β-углеродного атома. Легкость взаимодействия определяется основностью амина и пространственными препятствиями, возникающими в момент р-ции. Р-ция с III протекает при 150—160°, в то время как с анилином она идет только при 170—180° (см. сообщение XII, реф. 19267), а с II при кипячении (30 час.); при 170—180° в запаянных трубках р-ция не прошла. IV вступает в р-цию труднее, чем анилин, что, повидимому, объясняется влиянием — I-эффекта CH_3O-группы. Получены этиловые эфиры α-окси-β-(*n*-толуидино)-(V), α-окси-β-(*o*-толуидино)-(VI) и α-окси-β-(*n*-анизидино)-циклогексилпропионовой к-ты (VII). При нагревании V и VI с H_2SO_4 наблюдается выделение CO (что подтверждает строение полученных в-в как α-оксикислот) и получаются соответствующие метил-2,3-циклогептилиндолы (VIII и IX). Получить аналогичным методом из VII метоксильное производное не удалось, хотя выделение CO и имело место.

VIII R′=CH₃, R″=H
IX R′=H, R″=CH₃

Смесь 50 *г* I (n_D^{20} 1,4600, d_4^{20} 1,0529) и 30 *г* III нагревают в запаянной трубке 10 час. при 150—160° и перегонкой выделяют V, выход 20%, т. кип. 146—147° / 1 *мм*, т. пл. 59—60° (из лигр.). Смесь 2 *г* V и 8 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают при 110° до полного прекращения выделения CO, массу выливают на лед и отфильтровывают VIII, выход колич., т. пл. 127—128° (из водн. сп.); пикрат, т. пл. 149—150°. Смесь 32 *г* I с 19 *г* II нагревают при слабом кипячении 30 час. и перегонкой выделяют VI, выход 10%, т. кип. 140—146° / 1 *мм*. Смесь 1 *г* VI с 3 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают при 110° до полного прекращения выделения CO, массу выливают на лед и получают IX, т. пл. 103—104° (из водн. сп.); пикрат, т. пл. 119—120°. Нагреванием смеси 30 *г* I и 20 *г* IV в запаянной трубке при 170—180° 10 час. получен VII, выход 21%, т. кип. 179—181° / 0,5 *мм*, n_D^{20} 1,543, d_4^{20} 1,1419. Е. Щ.

19269. Исследование в области соединений, содержащих трехчленное окисное кольцо. XIV. Взаимодействие некоторых этиловых эфиров β-моноалкилзамещенных глицидных кислот с анилином. Мартынов В. Ф., Ольман Г., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 8, 1561—1566

Исследовано взаимодействие анилина (I) с этиловыми эфирами β-пропил-(II), β-изопропил-(III), β-изобутил-(IV) и β-гексил-(V)-глицидных к-т. Установлено, что реакционная способность окисного кольца глицидных

XUM

к-т (VI) зависит от стерич. препятствий, создаваемых заместителем в β-положении. При наличии разветвленных радикалов наблюдается резкое уменьшение способности окисного кольца к р-циям присоединения и возрастание способности к обмену эфирной группы на анилидную. Реакционная способность окисного кольца эфиров VI по отношению к I уменьшается в последовательности: II > V > IV > III. Действие на продукты присоединения I к VI конц. H_2SO_4 сопровождается выделением CO. Это доказывает, что I реагирует с эфирами β-моноалкилзамещ. VI, так же, как и с дизамещ. VI, т. е. с раскрытием окисного кольца у β-углеродного атома и образованием эфиров α-окси-β-ариламинокислот, которые под действием конц. H_2SO_4 распадаются с выделением CO и образованием соответствующего индола. Нагреванием этиловых эфиров α-окси-β-анилинокапроновой (VII) и α-окси-β-анилиноизокапроновой (VIII) к-т с конц. H_2SO_4 получают 2-пропилиндол, выход 50%, т. кип. 119—120° / 1 *мм*, т. пл. 33—34° (из водн. сп.), пикрат, т. пл. 144—145,5° (разл.), и 2-изопропилиндол, выход 52%, т. пл. 73,5° (из водн. сп.), пикрат, т. пл. 120° (разл.) соответственно (новый метод синтеза 2-алкилзамещ. индолов). II синтезирован по описанному ранее методу (Darzens, C. r. Acad. sci, 1906, 141, 214) из 1 моля свежеперегнанного масляного альдегида, 1 моля $CH_2ClCOOC_2H_5$ (IX) и 1 моля C_2H_5ONa (X), выход 20,5, т. кип. 97—98° / 19 *мм*, n_D^{20} 1,4327, d_4^{20} 0,9789. Для получения VII смесь 0,097 моля II и 0,34 моля I нагревают в запаянной ампуле 6 час. при 150—155°, выход 67,5%, т. кип. 131,5—132° / 0,5 *мм*, n_D^{20} 1,5264, d_4^{20} 1,0696. К смеси 72 *г* свежеперегнанного изомасляного альдегида, 122,5 *г* IX и 500 *мл* сухого эфира прибавляют 1 моль X (т-ра не выше 0°), выход III 38%, т. кип. 86—87,5° / 13 *мм*, n_D^{20} 1,4313, d_4^{20} 1,0024. Из 0,32 моля III и 0,37 моля I (15 час. в запаянной ампуле при 134—135°) получают VIII, выход 28%, т. кип. 120—125° / 0,5 *мм*, т. пл. 69° (из петр. эф.), и 1,5 *г* анилида α-окси-β-анилиноизокапроновой к-ты, т. кип. 160—170° / 0,5 *мм*, т. пл. 133,5°. IV получают аналогично III из 0,5 моля свежеперегнанного изовалерианового альдегида, 0,5 моля IX, 0,5 моля X в 500 *мл* эфира, выход 36%, т. кип. 105—106° / 12 *мм*, n_D^{20} 1,4396, d_4^{20} 0,9936. Этиловый эфир α-окси-β-анилинизоэнантовой к-ты получают из 10 *г* IV и 2,7 *г* I (10 час. в запаянной ампуле при 145—155°), выход 33,1%, т. кип. 125—130° / 0,5 *мм*, т. пл. 63—63,5° (из петр. эф.); одновременно получают анилид α-окси-β-анилинизоэнантовой к-ты, выход 1,2 *г*, т. кип. 180—190° / 0,5 *мм*, т. пл. 187—188° (разл.) V синтезируют аналогично III из 42 *г* энантового альдегида, 45,5 *г* IX и 25 *г* X в 300 *мл* эфира, выход 23,5%, т. кип. 117—119° / 6 *мм*, n_D^{20} 1,4448, d_4^{20}0,9882. Этиловый эфир α-окси-β-анилинопеларгоновой к-ты получают из 10 *г* V и 24 *г* I (6 час. в запаянной ампуле при 145—155°), выход 41% т. кип. 153—155° / 0,5 *мм*. С. В.

19270. Реакция нитроолефинов с индолом. Ноленд, Кристенсен, Сауэр, Даттон (The reaction of nitroölefins with indole. Noland Wayland E., Christensen Glenn M., Sauer Gerald L., Dutton G. G. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 456—457 (англ.)

Для выяснения, имеет ли общий характер описанная ранее р-ция нитроэтилена с индолом и индолмагнийиодидом (РЖХим, 1955, 28938), проведены соответствующие р-ции с несколькими типичными нитроолефинами. Индолмагнийиодид (I) с 1-нитропропеном (II) образуют 3-(1-метил-2-нитроэтил)-индол (III). 3-(1-фенил-2-нитроэтил)-индол (IV) получен с хорошими выходами как из β-нитростирола (V) и индола (VI), так и из V и I; таким образом, электронный эффект фенильной группы в V значительно перекрывает вызываемые ею пространственные затруднения. Как и следовало ожидать, стерич. и электронный эффект CH_3-группы в β-метил-β-нитростироле (VII) значительно понижают выход 3-(1-фенил-2-нитропропил)-индола (VIII) (из VI и VII) по сравнению с IV. Однако выход III выше, чем выход 3-(2-нитроэтил)-индола (IX) (см. ссылку выше); очевидно, в данном случае бо́льшую роль играет полимеризация нитроолефина. Резкая т-ра плавления VIII показывает, что образуется только один из возможных рацематов. Гидрирование IV ведет к 3-(1-фенил-2-аминоэтил)-индолу (X). К охлажд. I (из 0,0211 *г-атома* Mg, 0,049 моля C_2H_5J и 0,047 моля VI в абс. эфире (Baker J. W., J. Chem. Soc., 1940, 458; 1946, 461)) медленно при перемешивании добавляют 0,045 моля II в абс. эфире, подкисляют водн. CH_3COOH, удаляют эфир, растворяют в C_6H_6 и хроматографируют на Al_2O_3, вымывают C_6H_6, содержащим 10—20% $CHCl_3$, а затем $CHCl_3$, из объединенных вытяжек (C_6H_6, смесь C_6H_6-$CHCl_3$) получают III, выход 37%, т. пл. 90—91°; $\lambda_{макс}$ (в сп.) 220, 275, 281 и 290 *мμ* (lg ε 4,6, 3,8, 3,82 и 3,76). 0,05 моля V и 0,05 моля VI нагревают при 100° до образования гомог. р-ра, оставляют на 2 месяца, растворяют в спирте (нагревание), добавляют горячую воду, получают IV, выход 66%, т. пл. 99—100° (из сп.-воды); $\lambda_{макс}$ (в сп.) 219, 273, 280 и 290 *мμ* (lg ε 4,61, 3,8, 3,82 и 3,75). Из 0,0932 моля V и 0,0845 моля VI (100°, 4,5 часа) получают IV, выход 54%. Р-р 0,0479 моля V в 40 *мл* абс. эфира медленно при перемешивании добавляют к охлажд. I (из 0,056 *г-атома* Mg, 0,0499 моля C_2H_5J и 0,0499 моля VI в 55 *мл* абс. эфира), смесь перемешивают 0,5 часа при 20°, обрабатывают 60 *мл* CH_3COOH в 200 *мл* воды, водн. слой нейтрализуют и экстрагируют, получают IV, выход 39%. Смесь 0,0327 моля VII и 0,0327 моля VI нагревают при 100° до образования прозрачного р-ра, оставляют на 70 дней, обрабатывают абс. спиртом и после удаления р-рителя получают VIII, выход 16%, т. пл. 161—162° (из сп.-воды), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 220, 274, 281 и 290 *мμ* (lg ε 4,58, 3,8, 3,83 и 3,78). 0,0214 моля IV в 60 *мл* абс. спирта гидрируют над 0,1 *г* PtO_2 при 2,4 *ат*, концентрируют в вакууме, получают X, выход 55%, т. пл. 130,5—131,5° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 221, 274, 282 и 291 *мμ* (lg ε 4,56, 3,75, 3,78 и 3,72). $\lambda_{макс}$ IX (в сп.) 220, 274, 281, 290 *мμ* (lg ε 4,56, 3,76, 3,79, 3,72). Г. Ш.

19271. О бензиндолилуксусных кислотах. Боргеро, Финстерле (Sugli acidi benzoindolacetici. Borghero Silvestro, Finsterle Othmar), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 5—6, 651—658 (итал.)

Для исследования связи между ростовой активностью и строением изучалась возможность синтеза изомерных 6,7-(I) и 4,5-бензиндолилуксусной-3 к-т (II). В обычных условиях (кипячение в абс. спирте с 20%-ной H_2SO_4) α-нафтилгидразон (III) и β-нафтилгидразон полуальдегида янтарной к-ты (IV) образуют смолу, из которой удается выделить в небольших кол-вах в-во с т. пл. 190—191° и соответственно в-во с т. пл. 202—204°; полученные в-ва не дают р-ции Эрлиха на индолы. При нагревании III в лед. CH_3COOH или при нагревании смеси хлоргидрата α-нафтилгидразина (V) с полуальдегидом янтарной к-ты (VI) в том же р-рителе в присутствии CH_3COONa образуется I. В этих условиях IV не дает II. При взаимодействии хлоргидрата β-нафтилгидразина (VII) с VI в указанных выше условиях получено небольшое кол-во к-ты с т. пл. 162—162,5°, кото-

рой на основании данных анализа и свойств придана структура (**VIII**). При циклизации **IV** нагреванием в спирт. р-ре H_3PO_4 образуется этиловый эфир **II** (4,5-?) и в-во, повидимому, имеющее строение (**IX**). **VI** получен из глутаминовой к-ты (**X**) окислением 6,4%-ным NaClO в щел. р-ре по Лангхельду (Langheld K., Ber., 1909, **42**, 2360) и выделен из водн р-ра непрерывной экстракцией (24 час.) эфиром, выход 35 *г* из 72 *г* **X**. К водн. р-ру **VI** (из 24 *г* **X**) при 60—70° добавляют 15 *мл* CH_3COOH и при сильном перемешивании 15 *г* **V** в 120 *мл* воды, нагревают 40 мин., осадок растворяют в насыщ. р-ре $NaHCO_3$, примеси извлекают эфиром и из водн. р-ра подкислением осаждают **III**, выход 12 *г*, т. пл. 160—170° (разл.). К р-ру **VI** (из 44 *г* **X**) добавляют 58 *г* **VII** в 75 *мл* 25%-ной CH_3COOH и 750 *мл* спирта и проводят р-цию аналогично описанному выше; при стоянии реакционной смеси в рефрижераторе через несколько дней выделяется **IV**, коричневый порошок, растворимый в обычных органич. р-рителях. 5,3 *г* **V**, 2,2 *г* CH_3COONa, 20 *мл* лед. CH_3COOH и 2,95 *г* безводн. **VI** в 18 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 1 час при 95—100°, фильтрат оставляют на несколько дней в рефрижераторе и получают 0,8 *г* **I**, т. пл. 194,5° (разл.; из лед. CH_3COOH). 2 *г* **IV** в 20 *мл* абс. спирта, содержащего 10% H_3PO_4, кипятят 6 час. в атмосфере N_2, выливают в воду со льдом, извлекают эфиром и из вытяжки разгонкой выделяют **IX**, т. кип. 85—90° (в бане)/0,001 *мм*, т. пл. 102—103° (после возгонки) и 1 *г* этилового эфира **II** (4,5-?), т. кип. 175—180° (в бане)/0,001 *мм*, т. пл. 163,5—164,5° (из эфира). Л. Я.

CH=NH
|
CHCH₂COOR (нафталиновое ядро), NHR′

VIII R=H, R′=CH_3CO
IX R=C_2H_5, R′=H

19272. Окисление полифенилированных пирролов. Часть I. Сприо (Ossidazione di pirroli polifenilati. Nota I. Sprio Vincenzo), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 5—6, 569—577 (итал.)

Для изучения хода окисления алкилзамещ. пирролов подвергнуты окислению 2,4,5-трифенилпиррол (**I**), 1-бензил-2,4,5-трифенилпиррол (**II**) и 2-фенилиндол (**III**). Окисление **I** в лед. CH_3COOH действием 36%-ной H_2O_2 (~20°, 30 час.) привело к в-ву состава $C_{22}H_{15}O_2N$ (**IV**), т. пл. 207° (из сп.). При кислотном гидролизе **IV** (спирт + HCl (1 : 1), кипячение 2 часа) получены CO_2, C_6H_5COOH (**V**) (в виде этилового эфира), NH_4Cl и дезоксибензоин (**VI**). При обработке **IV** раствором CH_3ONa в CH_3OH (кипячение 4 часа) образовались **V** и слабое основание состава $C_{16}H_{15}O_2N$, т. пл. 110° (из петр. эф.), которому на основании образования метилового эфира фенилбензоилуксусной к-ты (**VII**) при кислотном гидролизе (CH_3OH+HCl (1 : 1), кипячение 30 мин.) придана структура имина **VII**. В свете полученных данных для **IV** принята структура 6-оксо-2,4,5-трифенил-1,3-оксазина и процесс окисления **I** выражен схемой (А). Схема (А) подтверждена образованием N-бензоил-N-бензил-β-амино-α, β-дифенилакриловой к-ты (**VIII**), т. пл. 175° (разл.; из бзл.-петр. эф.) при

$$I \xrightarrow{+O} \left[\begin{matrix} C_6H_5-C(-CO\,OH)=C(-C_6H_5)-N=C(OH)-C_6H_5 \end{matrix} \right] \xrightarrow{-H_2O} IV \quad (A)$$

окислении **II** действием 36%-ной H_2O_2 в лед. CH_3COOH кипячение 5 мин. и 12 час. при ~20°). **II** получен кипячением дезилацетофенона с бензиламином (**IX**) в лед. CH_3COOH (4 часа), т. пл. 168°. Строение **VIII** подтверждено кислотным гидролизом (спирт + HCl (1 : 1), кипячение, 4 часа), в результате которого образуются **V**, **VI**, **IX** и CO_2. При окислении **III** действием H_2O_2 образуется бензоилантраниловая к-та за счет окисления по $C_{(2)}$—$C_{(3)}$-связи, что также подтверждает схему (А). Л. Я.

19273. Азосоединения. XII. Повторное изучение строения продукта реакции гептандиона-2,6 с сернокислым гидразином и цианистым натрием в разбавленном растворе. Овербергер, Маркс (Azo compounds. XII. A re-examination of the structure of the product from the reaction of heptane-2,6-dione with hydrazine sulfate and sodium cyanide in dilute solution. Overberger C. G., Marks Burton S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 4097—4100 (англ.)

Установлено, что при р-ции гептандиона-2,6 с $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ и NaCN образуется 1-амино-2,6-дициан-2,6-диметилпиперидин (**I**), а не 3,7-дициан-3,7-диметилгомопиперидазин, как было ошибочно указано в предыдущей работе (см. сообщение XI, РЖХим, 1955, 51890) Строение **I** доказано хим. превращениями, а также сходством его ИК-спектров с ИК-спектрами 1-амино-2,6-диметилпиперидина. При р-ции **I** с C_6H_5CHO и $(CH_3CO)_2O$ получен 1-бензальамино-2,6-дициан-2,6-диметилпиперидин (**II**). При окислении **I** образовался тетразен $CN(CH_3)C(CH_2)_3C(CH_3)(CN)NN{=}NNC(CH_3)(CN)(CH_2)_3C(CH_3)CN$ (**III**). При кислотном разложении **III** получен 2,6-дициан-2,6-диметилпиперидин (**IV**), который образуется также при действии HNO_2 на **I**. Образование **IV** при разложении **III** подтверждается аналогичным разложением тетразена, полученного из 1-амино-2,6-диметилпиперидина (**V**), приводящим к 2,6-диметилпиперидину (**VI**). При обработке **I** CH_3COOAg и гидрировании продукта р-ции получают **VI**. 0,0014 моля **I** и 0,0019 моля C_6H_5CHO растворяют, в 10 *мл* CH_3OH, нагревают 3 мин., добавляют 1 каплю $(CH_3CO)_2O$, кипятят 15 мин. и по приливании воды выделяют **II**, выход 21,4%, т. пл. 147—148 (разл., из эф.-петр. эф.). К большому избытку $KMnO_4$ в 30 *мл* ацетона добавляют 0,0169 моля **I** в 30 *мл* ацетона, перемешивают 6 час., к фильтрату добавляют 25 *мл* воды и $NaHSO_3$, снова фильтруют, упаривают при ~20° и экстрагируют эфиром; выход **III** 20,1%, т. пл. 65—65,3° (из эф.). Через р-р 0,00284 моля **III** в 50 *мл* эфира пропускают 10 мин. HBr (газ), добавляют 25 *мл* ацетона и пропускают еще HBr; из полученного бромгидрата **IV**, т. пл. 145—149°, выделяют свободное основание, которое очищают возгонкой в вакууме, выход 44,2%, т. пл. 125,5—127° (из сп.). К р-ру 0,028 моля **I** в 35 *мл* CH_3COOH прибавляют при 15° по каплям в течение часа 0,029 моля $NaNO_2$ в 15 *мл* воды, перемешивают еще 1 час, охлаждают, добавляют KOH при т-ре <25° и экстрагируют CH_2Cl_2, выход **IV** 64%. Р-р 0,028 моля **I** в 100 *мл* диоксана и 50 *мл* воды смешивают с 0,056 моля CH_3COOAg и перемешивают 20 мин. при т-ре <60° и 1,5 часа при 20°. Фильтрат гидрируют при 55° и над 2 *г* 5%-ного Ph/Al_2O_3, фильтруют, добавляют к р-ру 0,028 моля конц. HCl. После упаривания в вакууме в токе N_2 до 25 *мл* добавляют 10 *мл* воды и KOH, экстрагируют эфиром, вытяжку разгоняют и из фракции 54—128° осаждают пикрат **VI**, выход 16,1%, т. пл. 166—166,5°. К смеси 27 *мл* 50%-ного спирта и 0,022 моля **V** добавляют по каплям 16,25 *г* 40%-ной HBr; выход **VI** 30,2%, т. кип. 124—127°, n_D^{25} 1,4372. С. Н.

19274. Азосоединения. XIII. Источники бирадикалов. Синтезы некоторых 1,1-дизамещенных гидразинов. Овербергер, Палмер, Маркс, Берд (Azo compounds. XIII. Biradical sources. The synthesis of some 1,1-disubstituted hydrazines. Overberger C. G., Palmer Louis C., Marks Burton S., Byrd Norman R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4100—4104 (англ.)

Описаны синтезы 1-амино-2,6-диметилпиперидина (**I**), 1-амино-2,5-диметилпирролидина (**II**) и 1,1-дибензил-

гидразина (III). I получают гидрированием 2,6-лутидина (IV) до 2,6-диметилпиперидина (V), который при нитрозировании и восстановлении дает I. III получают восстановлением N-нитрозодибензиламина (VI). *цис*-II получают гидрированием 2,5-диметилпиррола (VII) до *цис*-2,5-диметилпирролидина (*цис*-VIII), который превращают в *цис*-1-нитрозо-2,5-диметилпирролидин (*цис*-IX) и затем восстанавливают в *цис*-II. *цис*-II наряду с *транс*-II и 3,6-диметилтетрагидропиридазином (X) получают из 2,5-дибромгексана (XI) и гидразингидрата (XII). При гидрировании *транс*-II получают *транс*-VIII, который после нитрозирования дает *транс*-IX. Восстановление последнего приводит к *транс*-II. II получают также гидрированием 1-амино-2,5-диметилпиррола (XIII), который синтезируют следующим образом: $C_6H_5CH_2OCOCl$ (XIV) действием $C_6H_5CH_2OH$ превращают в $CO(OCH_2C_6H_5)_2$ (XV); последний с XII дает $C_6H_5CH_2OCONHNH_2$ (XVI), который с ацетонилацетоном (XVII) образует 1-карбобензоксиамидо-2,5-диметилпиррол (XVIII). При гидрогенолизе XVIII получают XIII. Окислением I, II и III превращают в соответствующие тетразены. 0,5 моля IV в 100 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют при 3 *ат* над 5%-ным Rh/Al_2O_3 при 60°; выход *цис*-V 88,5%, т. кип. 127—128°; пикрат, т. пл. 166—166,5° (разл.). К р-ру 1,58 моля V и 1,6 моля конц. HCl в 500 *мл* воды прибавляют по каплям за 2 часа 1,6 моля $NaNO_2$ в 300 *мл* воды при 75°, нагревают 2 часа и получают 1-нитрозо-2,6-диметилпиперидин (XIX), выход 72,2%, т. кип. 83—85°/2,5 *мм*, т. пл. 33—35°. Аналогично из дибензиламина получают VI, выход 80%, т. пл. 60—61° (из лигр.) К 0,7 моля $LiAlH_4$ в ~450 *г* эфира при охлаждении добавляют по каплям за 2 часа 0,5 моля XIX в 25 *мл* эфира. При более быстром прибавлении XIX может произойти бурная и неконтролируемая р-ция. Через 1 час медленно доводят т-ру до 20°, выход *цис*-I 84%, т. кип. 165—167°, $n_D^{25,5}$ 1,4688; пикрат, т. пл. 168—169° (из сп.). Аналогичным путем из VI получают III, выход 78%, т. пл. 60—61°; пикрат, т. пл. 136—137° (разл.; из сп.); тетразен, полученный из III по описанному ранее методу (Wieland H., Fressel H., Liebigs Ann. Chem., 1912, **392**, 133), плавится при 99—100° (из эф.). При внесении 0,03 моля I в 20 *мл* эфира в суспензию 12,96 *г* желтой HgO в 20 *мл* эфира и перемешивании (3 часа) получают тетразен I; выход 76%, т. пл. 44—45° (из сп.). 0,078 моля I гидрируют в 60 *мл* CH_3OH и 1,56 моля лед. CH_3COOH над 2 *г* Rh/Al_2O_3 при 3 *ат* H_2 и 55°, к фильтрату добавляют 0,078 моля конц. HCl и 25 *мл* воды, отгоняют CH_3OH, подщелачивают и получают V, выход 59%. При восстановлении 0,44 моля VII в 150 *мл* лед. CH_3COOH при 2,8 *ат* над 3 *г* Rh/Al_2O_3 с последующей обработкой фильтрата NaOH получают *цис*-VIII, выход 70%, т. кип. 106—106,7°, n_D^{25} 1,4276; d_4^{20} 0,8205; пикрат, т. пл. 119,5—121° (из бзл.). Из 0,4 моля *цис*-VIII получают *цис*-IX, выход 58%, т. кип. 72/1,4 *мм*, n_D^{25} 1,4696. Из 0,41 моля *цис*-IX действием $LiAlH_4$ получают *цис*-II, выход 72%, т. кип. 56—57°/35 *мм*, n_D^{25} 1,4520, d_4^{20} 0,8774; пикрат, т. пл. 154—156° (разл.). Из 1,2 моля XI и 3,3 моля XII в 3 *л* спирта при кипячении (23 часа) получают: *цис*-II, выход 37%, производное с *n*-$NO_2C_6H_4CHO$, т. пл. 67,5—68° (из водн. сп.); *транс*-II, выход 21%, т. кип. 56°/20 *мм*, n_D^{25} 1,4580, d_4^{20} 0,9004; пикрат, т. пл. 162—164° (разл.), и X, выход 1,2%, т. кип. 65—66°/7 *мм*, n_D^{18} 1,4711; пикрат, т. пл. 109—110°. При окислении 0,0175 моля *цис*-II в ацетоне, насыщ. р-ром $KMnO_4$ в ацетоне при 0°, получают тетразен *цис*-II, выход 51%, т. пл. 43,5—45° (из водн. сп.). При окислении *транс*-II в тех же условиях получают тетразен *транс*-II, выход 46%, т. пл. 67,8—68,8°. При гидрировании 0,048 моля *транс*-II в 20 *мл* CH_3COOH над 0,3 *г* Pt (из PtO_2) при 3,4 *ат* получают *транс*-VIII, выход 67%, т. кип. 108—109°, n_D^{23} 1,4291; пикрат, т. пл. 130—131°. Из 0,081 моля *транс*-VIII получают *транс*-IX, выход 54%, т. кип. 57°/1 *мм*, n_D^{25} 1,4673. При восстановлении 0,039 моля *транс*-IX, как описано выше, для *цис*-IX получают *транс*-II, выход 70%. К 4 молям $C_6H_5CH_2OH$ в 7,92 моля $(C_2H_5)_3N$ добавляют 3,7 моля XIV в 1 *кг* толуола и получают 52% XV, т. кип. 157°/1,1 *мм*, n_D^{25} 1,5448. Из 4 молей XII и 1,94 моля XV в кипящем спирте получают XVI, выход 56%, т. пл. 68—69° (из бзл. -эф.). К 1,09 моля XVII в 500 *мл* кипящего спирта добавляют 1,09 моля XVI в 1 *л* спирто-бензольной смеси, оставляют на 12 час. при 20° и получают XVIII, выход 71%, т. пл. 107,5—108° (из бзл. + петр. эф. с последующей возгонкой). 0,2 моля XVIII гидрируют в 200 *мл* спирта и 20 *мл* лед. CH_3COOH при 3 *ат* над 2 *г* 10%-ного Pd/C, получают 72,5% XIII, т. пл. 51,5—52° после хроматографирования на Al_2O_3 и перекристаллизации из скеллисольва А; бензоильное производное, т. пл. 184—185,5° (из 85%-ного сп.). При гидрировании 0,1 моля XIII в 65 *мл* CH_3COOH над 2 *г* Rh/Al_2O_3 (3 *ат*, 20°) получают *цис*-II, выход 39%. С. И.

19275. Азосоединения. XIV Изучение окисления 1,1-дизамещенных гидразинов. О в е р б е р г е р, М а р к с (Azo compounds. XIV. Oxidation studies of 1,1-disubstituted hydrazines. O v e r b e r g e r C. G., M a r k s B u r t o n S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4104—4107 (англ.)

Исследовано окисление 1,1-дибензилгидразина (I) бромом в спирте, а также *трет*-C_4H_9OCl (II) с последующей обработкой щелочью. Основываясь на выделенных соединениях, авторы, считают, что р-ция идет по двум направлениям: а) с выделением N_2 и образованием дибензила (III) и б) с образованием тетразена $(C_6H_5CH_2)_2NN{=}NN(CH_2C_6H_5)_2$, разлагающегося в условиях р-ции на бензиламин (IV), дибензиламин (V) и C_6H_5CHO (VI); при окислении бромом выделен также $C_6H_5COOC_2H_5$ (VII), получающийся, вероятно, из VI. При окислении 1-амино-2,6-дициан-2,6-диметилпиперидина (VIII) $KMnO_4$ в ацетоне получен соответствующий тетразен (IX) и смесь *цис*-и *транс*-1,2-дициан-1,2-диметилциклопентанов (X). При окислении 1-амино-2,6-диметилпиперидина бромом кол-во выделившегося N_2 составляет 60—95% теоретич.; из продуктов р-ции выделен только 2,6-диметилпиперидин, выход 18%. К р-ру 0,2 моля I в 1200 *мл* спирта и 600 *мл* воды добавляют по каплям 0,44 моля Br_2. За 3 часа выделяется 68% N_2. Через 18 час. упаривают в вакууме до 800 *мл* и отделяют 0,05 моля бромгидрата V, т. пл. 265—266° (из сп.-эф.). Маточный р-р после разбавления 1,4 *л* воды экстрагируют эфиром. Из эфирной вытяжки выделяют III, выход 9%, и жидкую фракцию, из которой получают бисульфитное соединение VI (0,05 моля). Из эфир. р-ра после отделения бисульфитного соединения выделяют 0,0163 моля VII. К маточному р-ру после экстракции эфиром добавляют KOH, экстрагируют эфиром и получают 5,1 *г* IV и 3,4 *г* V. При окислении VIII $KMnO_4$ в р-ре ацетона, как описано ранее (см. реф. 19273), и хроматографировании на Al_2O_3 получают X, выход 32,4%, и IX, выход 26,3%. К р-ру 0,0708 моля I в 150 *мл* эфира при 0° добавляют за 15 мин. 0,0708 моля 95%-ного II, затем добавляют избыток KOH и 40 *мл* спирта, оставляют на 12 час. при ~20°, фильтруют и упаривают фильтрат при ~20°. По отделении тетрабензилтетразена, т. пл. 99—100° (из эф.), фильтрат фракционируют в вакууме и получают III,

XUM

выход 12;04%, **V**, выход 12,71%, 0,35 *г* трибензилгидразина (т. пл. 86—87°; пикрат, т. пл. 140—141°), **IV**, 0,4 *г* *транс*-стильбена и **VI**.. С. И.

19276. Синтез 3-(N′-метилпиперидил-2′)-хинолизидина. Кнот (Eine Synthese des 3-(N′-Methyl-2′-piperidyl)-chinolizidins. Knoth P.), Monatsh. Chem. 1955, **86**, № 2, 210—215 (нем.)

Описан новый синтез 3-(N′-метилпиперидил-2′)-хинолизидина (**I**), полученного в двух стереоизомерных формах (см. также РЖХим, 1955, 31749; 1956, 6933). Строение **I** было ранее предложено для алкалоида пузиллина (Marion L., Canad. J. Chem., 1951, **29**, 959), выделенного из *Lupinus pusillus* Pursch. Исходным в-вом для синтеза **I** служит 7-(α-пиридил)-8-оксо-*ps*-хинолизин-(8) (**II**), полученный из 5-карбэтокси-**II** кипячением (15 час.) с 10%-ной HCl. Каталитич. гидрированием **II** превращают в 3-пиперидил-2′-4-оксохинолизидин (**III**); восстановлением кетогруппы в **III** получают 3-(пиперидил-2′)-хинолизидин (**IV**); последний формилируют и полученный при этом 3-(N′-формилпиперидил-2′)-хинолизидин (**V**) восстанавливают в **I**. Р-р 2,3 *г* **II** в 30 *мл* 5%-ной HCl гидрируют над 0,4 *г* PtO_2 при 18° и 735 *мм*, фильтруют, упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, обрабатывают щелочью и извлекают эфиром, получают 1,93 *г* **III**, в виде смеси изомеров, т. кип. 150—160°/1 *мм*; пикрат, т. пл. 138—148°. Из **III** в виде пикратов выделены 2 стереоизомера (**IIIа** и **IIIб**), т. пл. пикратов 186—188° и 156—158°. Р-р 1 *г* **III** в абс. эфире кипятят 3 часа с $LiAlH_4$, разлагают ледяной водой, подкисляют HCl, упаривают, остаток растворяют в небольшом кол-ве воды, подщелачивают и экстрагируют эфиром, получают 0,75 *г* **IV**, т. кип. 110°/1 *мм*; дихлороплатинат, т. пл. 254° (разл.); дипикролонат, маслянистое в-во. Смесь 0,4 *г* **IV** и 4 *мл* свежеперегнанного $HCOOCH_3$ нагревают 10 час. при 100°, получают 0,43 *г* **V**, т. кип. 150—160°/1 *мм*. Эфирный р-р 0,43 *г* **V** кипятят несколько часов с $LiAlH_4$ и обрабатывают, как при синтезе **IV**, получают 0,4 *г* **I** в виде смеси стереоизомеров, т. кип. 100—105°/0,01*мм*; дихлороплатинат, т. пл. 250° (разл.). Из **I** в виде дипикратов выделено 2 стереоизомера (**Iа** и **Iб**); т. пл. дипикратов **Iа** (**VI**) и **Iб** (**VII**) соответственно 192—196° и 116—120°. Описанным выше превращениям смеси стереоизомеров **III** подвергнуты в отдельности стереоизомеры **IIIа** и **IIIб**, выделенные из их пикратов. При этом также получены **Iа** и **Iб**, идентифицированные в виде дипикратов **VI** и **VII**. Т-ры плавления дипикролонатов двух полученных стереоизомерных **IV** 248° (разл.) и 197—199°. А. Т.

19277. Перегруппировка в реакции 3-бромпиридина с амидом натрия и натрийацетофеноном. Левин, Лик (Rearrangement in the reaction of 3-bromopyridine with sodium amide and sodioacetophenone. Levine Robert, Leake William W.) Science, 1955, **121**, № 3152, 780 (англ.)

С целью синтеза 3-фенацилпиридина изучено взаимодействие 3-бромпиридина (**I**) с натрийацетофеноном (**II**), полученным из ацетофенона и $NaNH_2$. Эквивалентные кол-ва **I** и **II** в кипящем толуоле не реагируют; при добавлении 2 *экв* $NaNH_2$ в жидком NH_3 получают: 4-фенацилпиридин (**III**), выход 13,5%, т. пл. 112,6—113,6° (из петр. эф.), 4-аминопиридин (**IV**), выход 10%, т. пл. 157—158,4° (из бзл.); N-бензоилпроизводное, т. пл. 207° (из воды); одновременно получено большое кол-во аморфной массы, содержащей N. Образование **III** и **IV** авторы объясняют отщеплением от **I** HBr, при действии $NaNH_2$, с образованием промежуточного 3,4-дег"дропиридина N=CHC=CCH=CH (ср. РЖХим, 1954, 44572), который, реагируя с **II** и $NaNH_2$, дает **III** и **IV** соответственно. Р. О.

19278. Действие пировиноградной кислоты на некоторые основания Шиффа. Ди-Фонцо (Azione dell'acido piruvico su alcune basi di Schiff. Di Fonzo M.), Farmaco Ed. scient., 1955, **10**, № 8, 524—527 (итал.; резюме англ.)

На основании сравнения литературных данных о природе и выходах конечных продуктов р-ций: а) между пировиноградной к-той и некоторыми анилами бензальдегида; б) между пировиноградной к-той, бензальдегидом и аминами [соответствующими анилам, использованным в р-ции (а)], высказано предположение, что низкие выходы хинолинов по р-ции (б) объясняются пониженной способностью группы $—NH_2$ к превращению в N=C, а повышение выходов хинолинов по р-ции (а) объясняется наличием связи N=C в исходном соединении. Л. Я.

19279. Получение производных 3-бромхинолина. Тинсли (The preparation of 3-bromoquinoline derivatives. Tinsley Samuel W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4175—4176 (англ.)

Найдено, что получение замещ. 3-бромхинолинов при взаимодействии замещ. анилинов с 2,2,3-трибромпропионовым альдегидом (**I**) протекает наиболее успешно с анилинами, замещ. в орто-и пара-положении (см. также Baker R. и соавторы, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 393). Так, 2,4-дизамещ. анилины дают соответствующие хинолины с выходом 30—80%, обычно 65—80%. При действии **I** на $C_6H_5NH_2$, 2-, 3- и 4-броманилины, 2-аминопиридин, 2-амино-4-нитрофенол и 2,5-диметиланилин получены лишь нерастворимые смолы; с сульфаниловой к-той и 2-аминотолуолсульфокислотой-5 р-ция не идет. В случае *n*-нитроанилина и антраниловой к-ты происходит бромирование бензольного кольца и образуются соответствующие дибромхинолины. При взаимодействии **I** с 2-нитро-4-метиланилином (**II**) в отсутствие р-рителя получен промежуточный продукт, имеющий, судя по данным анализа, строение 4-CH_3-2-$NO_2C_6H_3NHCHBrCHBrCH = NC_6H_3$-2-$NO_2$-$CH_3$-4(**III**). При нагревании **III** с CH_3COOH образуется смесь 3-бром-6-метил-8-нитрохинолина и бромгидрата последнего. 2-нитроанилин (**IV**) в аналогичных условиях дал промежуточный продукт 2-NO_2C_6H $NHCHBrCHBrCH=NC_6H_4$-2-NO_2 (**V**) превращающийся при нагревании с CH_3COOH в 3-бром-8-нитрохинолин (**VI**). Одним из возможных путей образования **III** и **V** является дегидробромирование **I**, присоединение амина к получающемуся дибромакролеину и последующая конденсация со второй молекулой амина. К р-ру 0,04 моля амина в 100 *мл* лед. CH_3COOH добавляют **I**, нагревают 3 часа на водяной бане, отделяют бромгидрат и обрабатывают NH_4OH. Этим путем получены следующие 3-бромхинолины (приведены заместители в положениях 6 и 8, выход в % и т. пл. в °C после перекристаллизации из спирта): NO_2,Cl, 64, 203—204; NO_2, OCH_3, 78, 219—220; NO_2, CH_3, 80, 190—191; NO_2, Br (получен из *n*-нитроанилина и **I**) 41, 218—219; C_6H_5, NO_2 79, 183—186; CH_3, NO_2, 60, 190; CH_3, CH_3, 32, 59—60; Cl, COOH, 72, 237—238; NO_2, NO_2, 40, 157; 5-NO_2, 8-OCH_3, 50, 212—213. Нитро-3-бромхинолины были восстановлены в соответствующие амино-3-бромхинолины действием $SnCl_2$ в HCl (к-те). Получены следующие амино-3-бромхинолины (приведены заместители в положениях 6 и 8, выход в % и т. пл. в °C): C_6H_5, NH_2, 80, 121—122; CH_3, NH_2, 70, 117—118; NH_2, Cl, 77, 223; NH_2, OCH_3, 77, 224—225; NH_2, CH_3, 72, 141—142; 5-NH_2, 8-OCH_3, 71, 171. Для получения **III** 0,02 моля **II** перемешивают с 0,01—0,02 моля **I** и нагревают 30 мин., выход **III** 25%, т. пл. 165° (из сп.). Аналогично из **IV** с выходом 12% получают **V**, т. пл. 180—181°. Нагреванием **V** с CH_3COOH после обработки NH_4OH получают **VI**, т. пл. 120—122°. Ю. В.

19280. К изучению дигидро-и тетрагидроизохинолинов, замещенных в положении 1. Гардан (Con-

tribution a l'étude des dihydr-et tétrahydroisoquinoléines substituées en 1. Gardent Jean), Ann. chimie, 1955, **10**, mai — juin, 413—454 (франц.)

Исследовано получение дигидро- (**I**) и тетрагидро-(**II**)-изохинолинов, замещ. в положении 1, взаимодействием 3,4-диэтокси- (**IIIа**) или 3,4-диметокси-(**IIIб**)-фенилэтиламинов с кетонами, β-кетоэфирами или изонитрозокетонами типа RCOCH=NOH (**IV**), или RCOC-(R')=NOH (**V**). При нагревании **IIIа** с ацетоном, метилэтилкетоном, финилацетоном, циклопентаноном или циклогексаноном в присутствии 85%-ной H_3PO_4 (**VI**) получены соответствующие тетрагидроизохинолины (IIа—д); аналогичная р-ция с ацетофеноном и пропиофеноном не дала положительных результатов. Нагреванием **IIIа** с ацетоуксусным эфиром (**VII**) в присутствии 95%-ной H_3PO_4 (**VIII**) синтезированы (**Iа**) и (**IIе**); строение **IIе** подтверждено превращением в **Iа**, полученный также встречным синтезом нагреванием ацетильного производного **IIIа** с $POCl_3$. При действии 3,4-диэтоксиизонитрозоацетофенона (**IVа**) на **IIIа**, или изонитрозоацетовератрона (**IVб**) на **IIIб** в присутствии **VI** получены (**Iб**) и (**Iв**) соответственно; при р-ции **IVа** и **IIIа** в спирте в отсутствие **VI** образуются продукт присоединения 3,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_3CH_2CH_2NHCH(NHOH)$-$COC_6H_3(OC_2H_5)_2$-3,4 (**IX**) и 3',4'-диэтоксифенилэтиламид 3,4-диэтоксибензойной к-ты (**X**), синтезированный также взаимодействием хлорангидрида 3,4-диэтоксибензойной к-ты с **IIIа**; **IX** легко гидролизуется разб. HCl на исходные компоненты, при нагревании в спирте превращается в **X**, а при нагревании с **VI** циклизуется в **Iб**; **X** при нагревании с $POCl_3$ циклизуется с образованием (**Iг**). При р-ции **IIIб** и **IVб** в отсутствие **VI** образуются аналогичный **IX** продукт присоединения (**XI**) и гомовератриламид вератровой к-ты (**XII**). В связи с попыткой выяснить механизм этих превращений проведены следующие р-ции: 1) нагреванием бензальдоксима (**XIII**) или 3,4-диэтоксибензальдоксима (**XIV**) с **IIIа** в присутствии **VI** получены (**IIж**) или (**IIз**) соответственно; 2) взаимодействием нитрилов 3,4-диэтокси-и 3,4-диметоксифенилглиоксиловой к-ты с **IIIа** и **IIIб** получены **X** и **XI** соответственно; аналогично из нитрила фенилглиоксиловой к-ты (**XV**) и **IIIа** получен 3,4-диэтоксифенилэтиламид бензойной к-ты (**XVI**); в последнем случае в присутствии **VI** в зависимости от условий работы образуются **XVI** или в-во неустановленного строения. При р-ции изонитрозоацетофенона (**IVв**) с **IIIа** получены: в-во неустановленного строения (**XVII**), в-во, при окислении которого $KMnO_4$ образуется C_6H_5COOH и которому на основании аналитич. данных и способа получения приписано строение (**IIи**), и в-во предполагаемого строения (**XVIII**), образующееся также при нагревании **IVв** с **VI**, или **IVв**, **VI** и **XIII** и гидролизующееся NaOH в C_6H_5COOH и в-во с т. пл. 248—250° неустановленного строения. Р-ция изонитрозофенилацетона (**Vа**) с **IIIа** в присутствии **VI** не привела к определенному результату; в отсутствие **VI** получен 3,4-диэтоксифенилэтиламин-изонитрозофенилацетон (**XIX**), легко гидролизующийся разб. HCl на исходные компоненты, а при нагревании с **VI** превращающийся в (**IIк**). Строение **IIк** доказано расщеплением при нагревании с амилатом К на C_6H_5COOH и (**IIл**), синтезированный также из CH_3CHO и **IIIа**. При циклизации **XIX** в присутствии **VIII** образуется **IIк** (выделенный в виде оксима, восстановленного Zn-Ni-парой в соответствующий амин (**IIм**), **Iа** и анилид (**IIн**), образовавшийся из оксима **IIк** в результате Бекмановской перегруппировки; строение **IIн** доказано образованием анилина при гидролизе. При р-ции изонитрозопропиофенона (**Vб**) с **IIIа** в присутствии **VI** получены следы изохинолинов; в отсутствие **VI** образуется 3,4-диэтоксифенилэтиламин-изонитрозопропиофенон (**XX**), т. пл. 106—107° (из сп.), действием **VIII** превращенный в смесь (**IIо**) и (**Iд**). Строение **IIо** доказано щел. гидролизом его оксима в **IIж**; строение **Iд** — его образованием при циклизации **XVI** действием $POCl_3$. При циклизации **XX** в присутствии 100%-ной H_3PO_4 получается только **Iд**; последний нагреванием с $NH_2OH \cdot HCl$ в пиридине превращается в в-во с т. пл. 193°, из которого в кислой среде легко регенерируется **Iд**. Автор полагает, что это в-во является псевдооксимом **Iд**, образующимся в результате присоединения элементов NH_2OH по двойной связи пиридинового ядра **Iд**. **IVа** (т. пл. 102°) синтезирован р-цией 3,4-диэтоксиацетофенона с амилнитритом в присутствии CH_3ONa. 2 *г* **IIIа**, 1 *г* ацетона и 10 *мл* **VI** нагревают 5 час. при 100°, р-р выливают в воду, подщелачивают KOH, основание извлекают эфиром, вытяжку экстрагируют 5%-ной HCl и из кислого р-ра извлекают $CHCl_3$ **IIа**, выход 15%; хлоргидрат, т. пл. 204—205° (из сп.); пикрат, т. пл. 162° (из сп.). Аналогично получают **IIб**, выход незначительный; хлоргидрат, т. пл. 225°; пикрат, т. пл. 134—135° (из воды); **IIв**, выход незначительный; хлоргидрат, т. пл. 207—208°; пикрат, т. пл. 199°; **IIг**, выход 25%; хлоргидрат, т. пл. 238—240°; пикрат, т. пл. 156°, и **IIд**, выход 25%; хлоргидрат, т. пл. 252—254°; моногидрат основания, т. пл. 28°; пикрат, т. пл. 188—189°; бензоильное производное, т. пл. 105° (из сп.). Р-р эквимолярных кол-в **IIIа** и **VII** в **VIII** (из 100 *г* **VI** и 39,5 *г* P_2O_5) нагревают 5—6 дней при 50—55°; образующуюся смесь хлоргидратов **Iа** и **IIе** разделяют извлечением $CHCl_3$ из нейтр. р-ра и получают **IIе**; хлоргидрат, т. пл. 140°; пикрат, т. пл. 209°; хлоргидрат **Iа**, т. пл. 229—230°; пикрат, т. пл. 238°. Хлоргидрат **IIе** нагревают 45 мин. при 170—180° и получают **Iа**. Смесь **IIIа** с избытком $(CH_3CO)_2O$ в пиридине нагревают 30 мин. при ~100°, образовавшееся ацетильное производное, т. пл. 78° (из бзл.-петр. эф.), кипятят 1 час. в C_6H_6 с равным кол-том $POCl_3$ и получают **Iа**. Эквимолярные кол-ва **IVа** и **IIIа**, или **IVб** (т. пл. 131°) и **IIIб** нагревают 48 час. при 35—40° и выделяют (см. выше) **Iб**, т. пл. 120°; хлоргидрат, т. пл. 150—151°; пикрат, т. пл. 132—133°, или **Iв**, т. пл. 190—191°; хлоргидрат, т. пл. 183°. 1 *г* **IIIа** и 0,9 *г* **IV** а растворяют в спирте, разбавляют водой и отделяют **IX**, выход 1 *г*, т. пл. 78—79°; из маточного р-ра выделяют **X**, т. пл. 141° (из сп.); нагревают **X** с $POCl_3$ в C_6H_6 и получают **Iг**, т. пл. 84—85°; хлоргидрат, т. пл. 118—120°. Аналогично из **IIIб** и **IVб** в спирте получают **XII** (т. пл. 144—145°, плавится вторично при 152—153°), а в смеси C_6H_6+петр. эфир получают **XI**, т. пл. 95—96°. Растворяют **XIII** или **XIV** в **VI**, добавляют **IIIа**, нагревают 8 дней при 35—40° и получают **IIж**, выход незначительный, т. пл. 103—104°; хлоргидрат, т. пл. 260—262°, или **IIз**, выход незначительный, т. пл. 98°; хлоргидрат, т. пл. 246—247°: аналогично из **XV** и **IIIа** получают **XVI**, т. пл. 102—103°. Смесь 3 *г* **IVв** и 4,5 *г* **IIIа** в 30 *мл* **VI** оставляют на 7 дней при 35—40°, разбавляют 10-кратным кол-вом воды, оставляют на 48 час., отде-

Iа-д R' — IIа-о R' R'' — XVIII

Iа R = OC_2H_5, R' = CH_3; Iб R = OC_2H_5, R' = 3,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_3CO$; Iв R = OCH_3, R' = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CO$; Iг R = OC_2H_5, R' = 3,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_3$; Iд R = OC_2H_5, R' = C_6H_5; IIа R' = R'' = CH_3; IIб R' = CH_3, R'' = C_2H_5; IIв R' = CH_3; R'' = $CH_2C_6H_5$; IIг R' + R'' = $(CH_2)_4$; IIд R' + R'' = $(CH_2)_5$; IIе R' = CH_3, R'' = $CH_2COOC_2H_5$; IIж R' = H, R'' = C_6H_5; IIз R' = H, R'' = 3,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_3$; IIи R' = C_6H_5, R'' = 3,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_3CH_2CH_2NH$; IIк R' = CH_3, R'' = C_6H_5CO; IIл R' = CH_3, R'' = H; IIм R' = CH_3, R'' = $C_6H_5CHNH_2$; IIн R' = CH_3, R'' = $CONHC_6H_5$; IIо R' = $COCH_3$, R'' = C_6H_5

ляют **XVIII**, т. пл. 240° (разл., из сп.); из фильтрата извлекают $CHCl_3$ **XVII**, т. пл. 278—279° (из сп.), водн. р-р подщелачивают NH_4OH, извлекают $CHCl_3$, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 50 *мл* эфира, через 48 час. осадок растворяют в 5%-ной HCl, р-р после прекращения выделения CO_2 подщелачивают NH_4OH и получают **IIи**, т. пл. 141° (из сп.); сульфат, т. пл. 220° (из воды); дибензоильное производное, т. пл. 202—203° (из эф.). Смесь эквимолярных кол-в **Va** и **IIIa** нагревают 3—4 дня при 50—55° и получают **XIX**, выход 65%, т. пл. 128—129° (из сп.). Р-р **XIX** в **VI** нагревают 3 дня при 50—55°, разбавляют водой и получают **IIк**, выход 40%, т. пл. 70° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 207—208° (из сп.); пикрат, т. пл. 199°; бензоильное производное, т. пл. 145°; оксим, т. пл. 195°. 1 *г* **IIк** и 3 *г* KOH растворяют в 30 *мл* амилового спирта, кипятят 1 час, добавляют эфир и извлекают 5%-ной HCl **IIл**; хлоргидрат, т. пл. 126—127°; карбамат, т. пл. 73—75° (из эф.); пикрат, т. пл. 173—174°. Нагревают (см. выше) **XIX** с **VIII** и выделяют оксим **IIк**, хлоргидрат **Ia** и **IIи**, т. пл. 133°. Смесь 20 *мл* 2,5%-ного р-ра $NiSO_4$ и 10 *г* Zn-пыли оставляют на 2 часа, декантируют, к остатку приливают р-р 1 *г* оксима **IIк** в 15 *мл* спирта, 10 *мл* р-ра KOH и 20 *мл* воды, смесь оставляют на 24 часа при 50—55°, р-р извлекают эфиром, из вытяжки извлекают 5%-ной HCl **IIм**, выход дихлоргидрата 0,4 *г*, т. пл. 209—210°. 1 *г* **IIн** в 10%-ном р-ре KOH в амиловом спирте кипятят 5 час., смесь разбавляют эфиром и извлекают 5%-ной HCl анилин. Смесь **XX** и **VIII** нагревают 3 дня при 50—55° и получают смесь хлоргидратов **Iд** и **IIо**, которую растворяют в воде, подщелачивают, извлекают основание эфиром и из эфирного р-ра 2%-ной CH_3COOH извлекают **Iд**, т. пл. 79°; хлоргидрат, т. пл. 220°; пикрат, т. пл. 159°; затем 5%-ной HCl—**IIо**, т. пл. 95°; хлоргидрат, т. пл. 195—196°; пикрат, т. пл. 213°; оксим, т. пл. 114—115°. Смесь C_6H_5COOH и **IIIa** (или C_6H_5COCl и **IIIa** в пиридине) нагревают при 200—210° и получают **XVI**, т. пл. 102—109° (из сп.). Эквимолярные кол-ва **XVI** и $POCl_3$ нагревают в толуоле и получают **Iд**. Д. В.

19281. Особый случай перегруппировки Бекмана в ряду изохинолина под действием фосфорной кислоты. **Гардан, Арле** (Sur un cas particulier de transposition de Beckmann par l'acide phosphorique dans la série isoquinoléique. Gardent Jean, Harlay Victor), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 12, 754—755 (франц.)

Псевдооксим (I) 1-фенил-6,7-диэтокси-3,4-дигидроизохинолина (II), получаемый присоединением NH_2OH к II (см. реф. 19280), под действием H_3PO_4 претерпевает перегруппировку, аналогичную бекмановской, сопровождающуюся расщеплением. При этом из продуктов р-ции выделены 6,7-диэтокси-3,4-дигидроизокарбостирил (III), строение которого доказано встречным синтезом, анилин (IV), а также II и его монодесэтоксипроизводное (V); последнее образуется также непосредственно при нагревании II с H_3PO_4. I нагревают 1,5 часа на кипящей бане с конц. H_3PO_4, полученной кипячением (2 часа) 39,5 *г* P_2O_5 и 100 *г* 85%-ной H_3PO_4, разбавляют водой, подщелачивают NH_4OH, экстрагируют эфиром и из вытяжки выделяют **II** и **V**, т. пл. 190°. К аммиачному р-ру прибавляют KOH и экстрагируют $CHCl_3$. По удалении $CHCl_3$ отгоняют с паром **IV** и оставшийся **III** очищают через хлоргидрат; т. пл. **III** 135°, т. пл. **III**·HCl 165—170°. И. Л.

19282. Сернистые аналоги изохинолина. IV. Реакция Пиктэ-Гамса и попытки приготовления аналогов папаверина. **Херц, Тзай-Линь** (Sulfur analogs of isoquinolines. IV. The Pictet — Gams reaction and attempts to prepare analogs of papaverine. Herz Werner, Tsai Lin), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3529—3533 (англ.)

Описаны попытки получения тиофеновых аналогов папаверина р-циями Бишлер — Напиральского и Пиктэ — Гамса. Для первой р-ции исходный 2-(2-тиенил)-этиламин (I) приготовлен видоизмененным методом Кроу и Норда (J. Organ. Chem., 1950, **15**, 71) восстановлением 2-тиенилацетонитрила (II) $LiAlH_4$. I с $HCOOC_2H_5$ дает N-формил-2-(2-тиенил)-этиламин (III), который в присутствии полифосфорной к-ты и $POCl_3$ циклизуется в 3,4-дигидротиено-(3,2-с)-пиридин (IV). N-ацетил-2-(2-тиенил)-этиламин превращен в 1-метил-3,4-дигидротиено-(3,2-с)-пиридин (V), иодметилат которого восстановлен $LiAlH_4$ до 1,2-диметил-1,2,3,4-тетрагидротиено-(3,2-с)-пиридина (VI). Последний с CH_3J дает иодметилат (VII). Все попытки циклизовать N-гомовератроил-2-(2-тиенил)-этиламин (VIII), полученный из I и гомовератроилхлорида (IX), были безуспешными. Для р-ции Пиктэ — Гамса исходный 2-метокси-2-(2-тиенил)-этиламин (X) получен присоединением CH_3ONa к β-2-нитровинилтиофену (XI) с последующим восстановлением 1-метокси-1-(тиенил-2)-2-нитроэтана (XII) $LiAlH_4$. N-ацетил-(XIII) и N-гомовератроил-2-метокси-2-(2-тиенил)-этиламин (XIV) в присутствии PCl_5 циклизуется соответственно в 1-метилтиено-(3,2-с)-пиридин (XV) и в 1-вератрилтиено-(3,2-с)-пиридин (XVI). Для изучения циклизации алкоксизамещ. тиофенов получен 2-(5-метокси-2-тиенил)-этиламин (XVII) конденсацией 5-метокситиофенальдегида-2 (XVIII) с CH_3NO_2 с последующим восстановлением 5-метокси-2-(5-нитровинил)-тиофена (XIX) $LiAlH_4$. Приготовлены N-формил-(XX), N-ацетил-(XXI) и N-бензоил-2-(5-метокси-2-тиенил)-этиламин (XXII). 2-метокситиофен (XXIII) с окисью этилена (XXIV) в присутствии C_6H_5Li дает 2-(5-метокси-2-тиенил)-этанол (XXV); последний превратить в XVII не удалось. XVII с CH_3J дает иодметилат N,N,N-триметил-2-(5-метокси-2-тиенил)-этиламин (XXVI). Восстановление XX $LiAlH_4$ приводит к N-метил-2-(5-метокси-2-тиэнил)-этиламину (XXVII). Последний, вероятно, получен также метилированием XVII смесью CHO_2 и HCOOH. Последующее взаимодействие с CH_3J приводит к XXVI. Циклизация XXI и XXII сопровождается деметилированием и приводит соответственно к (XXIa) и (XXIIa). Полученные соединения, повидимому, существуют в тиолактонной форме (XXVIII). В работе приведены УФ-спектры **IV, V, XVI, XVII, XXVI, XXIa, XXIIa**, и ИК-спектры **XX, XXVI, XXVII, XXIIa** и **XXV**. 12,3 *г* **II** в 100 *мл* абс. эфира прибавляют при охлаждении льдом в 4 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира, через 30 мин. прибавляют 100 *мл* влажного эфира, разлагают водой и 20%-ным NaOH и получают **I**, выход 55%, т. кип. 95—97°/10 *мм*, n_D^{26} 1,5530. 0,16 моля **I** и 1,8 моля $HCOOC_2H_5$ нагревают в запаянной трубке 2 часа при 100° и получают **III**, выход 58%, т. кип. 135—145°/0,4 *мм*, n_D^{25} 1,5580. 0,018 моля **III** прибавляют к 68 *г* полифосфорной к-ты и 2,6 *г* $POCl_3$, нагревают 15 мин. при 100—105°, выливают на лед, извлекают $CHCl_3$, водн. р-р подщелачивают конц. NaOH, насыщают $(NH_4)_2SO_4$, извлекают $CHCl_3$ и получают **IV**, выход 0,2 *г*, т. пл. 133—135° (очищ. сублимацией при 100°); иодметилат **IV**, т. пл. 141—142° (испр.; из абс. сп.). 0,047 моля **III** ацетилируют и циклизуют, как описано ранее (Herz., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 351) и получают **V**; иодметилат, выход 29%, т. пл. 157—157,5° (испр. из абс. сп.) 0,015 моля иодметилата **V** прибавляют при охлаждении к 0,02 моля $LiAlH_4$ в 100 *мл* абс. эфира и получают **VI**, выход 61%, т. кип. 66—67°/

0,4 *мм*, n_D^{24} 1,5530; пикрат, т. пл. 166—166,8° (испр.). Из 0,2 *г* **VI** с 5 *мл* CH_3J в 5 *мл* абс. спирта получают **VII**, т. пл. 164,6—165,4° (испр.). Из **IX** (10,2 *г* к-ты и 10,2 *г* $POCl_3$) и 7,0 *г* **I** по методу Шоттен—Баумана получают **VIII**, выход 50%, т. пл. 96,5—97° (испр.; из хлф.-петр. эф.). К 0,05 моля **XI** в 75 *мл* CH_3OH при 2—5° прибавляют 0,065 *г-атома* Na в 15 *мл* CH_3OH, перемешивают 4 мин., подкисляют 6 *мл* CH_3COOH, разбавляют 200 *мл* воды, извлекают эфиром и получают **XII**, выход 45%, т. кип. 93—95°/0,7 *мм*, n_D^{25} 1,5249. 0,22 моля **XII** в 300 *мл* абс. эфира прибавляют по каплям к 17 *г* $LiAlH_4$ в 800 *мл* эфира и через 6 час. выделяют **X**, выход 70%, т. кип. 63—66°/0,7 *мм*, n_D^{25} 1,5291. К 25,5 *г* **X** в 250 *мл* 20%-ной NaOH прибавляют порциями при охлаждении 75 *мл* $(CH_3CO)_2O$, оставляют на 4 часа при ≃20°, извлекают C_6H_6, упаривают, прибавляют бензин, охлаждают смесью сухого льда и ацетона и получают **XIII**, выход 82%, т. пл. 49,5—50,5° (испр.). К **XIII** (из 10 *г* **X**) в 250 *мл* абс. $CHCl_3$ прибавляют 25 *г* PCl_5, оставляют на 30 дней при ≃20°, выливают на лед, водн. слой подщелачивают, извлекают эфиром и получают **XV**, выход 22,5%, т. кип. 78—80°/0,5 *мм*, n_D^{25} 1,6097; иодметилат, т. пл. 163—165°. **IX** (из 5 *г* к-ты) прибавляют порциями к 1 *г* **X** в 20 *мл* 20%-ного NaOH, извлекают эфиром, упаривают, остаток растворяют в 8 *мл* абс. C_6H_6, прибавляют бензин и получают **XIV**, выход 70%, т. пл. 72—73,5° (испр.; из хлф.-петр. эф.). 1 *г* **XIV**, 3 *г* PCl_5 в 30 *мл* абс. $CHCl_3$ оставляют на 8 дней при ≃20° и **XVI** выделяют в виде пикрата, выход 120 *мг*, т. пл. 181,2—182,6° (испр.). 0,42 моля **XVIII**, 0,5 моля CH_3NO_2 и 4 *мл* *н*-амиламина оставляют на 6 дней при ≃20° и получают **XIX**, выход 54%, т. пл. 129,6—130,0° (испр.; из CH_3OH). 15 *г* тонко измельченного **XIX** быстро прибавляют при охлаждении льдом к 9 *г* $LiAlH_4$ в 600 *мл* абс. эфира и через 30 мин. (≃20°) получают **XVII**, выход 60%, т. кип. 78—80°/0,6 *мм*, n_D^{25} 1,5410. 5 *г* **XVII** и 45 *мл* $HCOOC_2H_5$ нагревают 2 часа в запаянной трубке и получают **XX**, выход 72%, т. кип. 152—155°/0,4 *мм*, n_D^{21} 1,5495. **XXI** (получают по методу Шоттен — Баумана), выход колич., т. кип. 151—154°/0,5 *мм*, т. пл. 37°; **XXII**, выход 82%, т. пл. 68,4—69° (испр.; из CH_3CN при —15°). К 0,007 моля **XVII** в 30 *мл* абс. CH_3OH прибавляют последовательно 2 *мл* CH_3J и 1,0 *г* K_2CO_3, кипятят 22 часа, прибавляют 2 *мл* CH_3J, кипятят 10 час. и получают **XXVI**, выход 70%, т. пл. 212—213° (разл.; из абс. CH_3OH). Восстановлением 4 *г* **XX** $LiAlH_4$ получают **XXVII**, выход 71%, т. кип. 78—80°/1 *мм*, n_D^{24} 1,5269. 1,16 *г* **XXII** в 180 *мл* абс. толуола с 12,5 *мл* $POCl_3$ кипятят 2 часа, упаривают в вакууме, остаток растворяют в холодной 5%-ной HCl, промывают эфиром, водн. слой нейтрализуют NH_4OH и получают **XXIIa**, выход 0,77 *г*, т. пл. 122,8—123,8° (очищ.; сублимацией); пикрат, т. пл. 162,4—163,8° (испр.; из сп.). 3,2 *г* **XXI**, 1 *г* P_2O_5 и 30 *мл* $POCl_3$ в 230 *мл* абс. толуола кипятят в атмосфере N_2, упаривают в вакууме, остаток растворяют в охлажд. разб. HCl, промывают эфиром, нейтрализуют NH_4OH, извлекают эфиром и получают **XXIa**, выход 0,1 *г*; пикрат, т. пл. 171,2—171,6° (испр.; из сп.). 0,145 моля **XXIII** прибавляют к р-ру C_6H_5Li (из 1,92 *г* Li и 14,5 *мл* C_6H_5Br) в 100 *мл* абс. эфира в атмосфере N_2, через 1 час охлаждают, вносят 11 *г* **XXIV** и через 8 час. получают **XXV**, выход 10 *г*, т. кип. 87—89°/0,3 *мм*, n_D^{21} 1,5384; нафтилуретан, т. пл. 107,8—108° (испр.; из бзн.). Сообщение III см. РЖХим., 1954, 35862. М. Л.

19283. Получение и свойства некоторых дипиразолилов. Файнар (The preparation and properties of some dipyrazolyls. **Finar I. L.**), **J. Chem. Soc**, 1955, Apr., 1205—1208 (англ.)

Повторены описанные ранее (Claisen, Roosen, Liebigs Ann. Chem., 1894, **278**, 294) конденсации октантетраона-2,4,5,7 (**I**) и 1,6-дифенилгексантетраона-1,3,4,6 (**II**) с 2 молями фенилгидразина (**III**), приводящие, соответственно, к 5,5'-диметил-1,1'-дифенил-(**IV**) и 1,1',5,5'-тетрафенил-3,3'-дипиразолилу (**V**). В последнем случае, кроме **V**, был выделен также изомерный 1,1',3',5-тетрафенил-3,5'-дипиразолил (**VI**). При взаимодействии **II** с 1 молем **III** получен 3-α-бензоилацетил-1,5-дифенилпиразол (**VII**), который при обработке вторым молем **III** дал смесь **V** и **VI**, строение которых подтверждено ИК-спектром. Одновременное образование **V** и **VI** при применении как одного, так и двух молей **III**, указывает, что р-ция протекает через промежуточный **VII**. При бромировании **IV**, **V** и **VI** легко дали соответствующие 4,4'-дибром-5,5'-диметил-1,1'-дифенил-3,3'-дипиразолил (**VIII**), 4,4'-дибром-1,1',5,5'-тетрафенил-3,3'-дипиразолил (**IX**) и 4,4'-дибром-1,1',3',5-тетрафенил-3,5'-дипиразолил (**X**). Однако при хлорметилировании в CH_3COOH только **V** образовал индивидуальное соединение — 4,4'-*бис*-хлорметил-1,1',5,5'-тетрафенил-3,3'-дипиразолил (**XI**). Действие $(CH_3COO)_2Hg$ на **IV** и **V** привело, соответственно, к 4,4'-*бис*-ацетоксимеркур-5,5'-диметил-1,1'-дифенил-(**XII**) и 4,4'-*бис*-ацетоксимеркур-1,1',5,5'-тетрафенил-3,3'-дипиразолилу (**XIII**). Строение **XII** и **XIII** доказано превращением их в **VIII** и **IX**. К суспензии CH_3ONa (из 16 *г* CH_3OH и 12,5 *г* Na) в 300 *мл* эфира при 0° при перемешивании за 25 мин. прибавляют смесь 36,5 *г* $(COOC_2H_5)_2$ и 29 *г* ацетона. Смесь перемешивают 2 дня, прибавляют 300 *мл* воды, подкисляют CH_3COOH и через 0,5 часа отфильтровывают **I**; выход 21—38%, т. пл. 120—121° (из CH_3OH). К суспензии CH_3ONa в эфире аналогично предыдущему прибавляют смесь 36,5 *г* $(COOC_2H_5)_2$ и 15 *г* $C_6H_5COCH_3$, перемешивают 4 часа, прибавляют еще 15 *г* $C_6H_5COCH_3$, перемешивают 3 дня, обрабатывают как описано выше и получают **II**; выход 62—74%; т. пл. 177—179° (из $CHCl_3$). Смесь 0,02 моля **I**, 0,04 моля **III** и 40 *мл* CH_3COOH нагревают 1 час при 100°, разбавляют водой и получают **IV**; выход 55%, т. пл. 141—142° (из водн. CH_3COOH). 0,16 моля **II** прибавляют к р-ру 0,32 моля **III** в 250 *мл* CH_3COOH, смесь нагревают 3—4 часа при 100° и в осадке получают **V**; выход 49,5%, т. пл. 233° (из бзл.). Фильтрат разбавляют большим кол-вом воды, выпавший осадок растворяют в 200 *мл* горячего CH_3OH, прибавляют несколько капель воды и оставляют на 3 дня. Выпавший осадок **VI** отфильтровывают, из фильтрата после частичного упаривания снова выделяется **VI**. Объединенный осадок кристаллизуют из CH_3OH и петр. эфира и получают чистый **VI**, выход 17,3%, т. пл. 135—136°. К суспензии 0,2 моля **II** в 750 *мл* CH_3COOH, нагретой до 100°, за 2,75 часа прибавляют р-р 0,2 моля **III** в 250 *мл* CH_3COOH, нагревают смесь 1,25 часа и оставляют ее на 2 дня. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают CH_3COOH и водой, высушивают в вакууме, кипятят с C_6H_6 и получают 3,1 *г* неизмененного **II**. Бензольный экстракт упаривают досуха, остаток кипятят с 400 *мл* этилацетата, фильтруют в горячем состоянии и получают 3,2 *г* **V**. Фильтрат при охлаждении и последующем упаривании до объема 300 *мл* дал 2,6 *г* **V**, а при дальнейшем стоянии в течение 12 часов — 3,3 *г* **VII**. Этилацетатный маточный р-р упаривают до объема 120 *мл* и получают 10,1 *г* **VII**. Основной маточный р-р (см. выше) разбавляют большим кол-вом воды, осадок

IV $R = CH_3$; V $R = C_6H_5$ VI

растворяют в 200 *мл* горячей CH_3COOH и после охлаждения получают 2,1 *г* **VII**. Неочищ. **VII** кристаллизуют из водн. CH_3COOH; т. пл. 164—166,5°. Строение **VII** подтверждено окислением щел. $KMnO_4$ в 1,5-дифенилпиразолкарбоновую-3 к-ту (**XIV**). Смесь 0,008 моля **VII**, 0,009 моля **III** и 60 *мл* CH_3COOH нагревают 1 час при 100°, оставляют на 12 час. и в осадке получают **V**; выход 69%. Из фильтрата после разбавления водой выделяют **VI**, выход 23%. К 0,235 *г-атома* Na-проволоки в 400 *мл* эфира прибавляют 0,23 моля ацетоуксусного эфира, смесь кипятят 6 час., охлаждают и осторожно прибавляют эфир. р-р 0,23 моля C_6H_5-$COCH_2Br$. Смесь кипятят еще 2 часа, оставляют на 12 час., эфир отгоняют в вакууме и в остатке получают этиловый эфир фенацилацетоуксусной к-ты (56 *г*). К р-ру 0,05 моля этой к-ты в 200 *мл* спирта при 0° прибавляют р-р 4,65 *г* $C_6H_5N_2Cl$, затем р-р 0,2 моля CH_3COONa в 40 *мл* воды. Смесь оставляют на 24 часа при 0°, разбавляют водой, выделившееся масло кипятят 15 мин. с р-ром 6 *г* NaOH в небольшом кол-ве воды и после подкисления получают **XIV**; выход 51%, т. пл. 185—186° (из CH_3OH и бзл.). Р-ры **IV**, **V** и **VI** в $CHCl_3$ при обработке Br_2 при $\sim$20° дают, соответственно, **VIII**, т. пл. 159—160° (из водн. CH_3COOH); **IX**, т. пл. 272—273° (из хлф.); **X**, т. пл. 200—201° (из хлф.-лигр.). К теплому р-ру 0,03 моля **V** в смеси 120 *мл* CH_3COOH и 26 *мл* конц. HCl прибавляют 0,08 моля параформа, нагревают 2 часа при 100° и после охлаждения получают **XI**; выход 39%, т. пл. 274—276° (из хлф.). К р-ру 0,01 моля **IV** в 60 *мл* CH_3COOH прибавляют 0,02 моля $(CH_3COO)_2Hg$, смесь нагревают 30 мин. при 100°, разбавляют 200 *мл* воды и получают **XII**; выход 58%, т. пл. 204—204,5°. К суспензии 0,01 моля **V** в 150 *мл* CH_3COOH прибавляют 0,02 моля $(CH_3COO)_2Hg$, смесь кипятят 5 час., охлаждают, осадок кипятят в $CHCl_3$ (4×25 *мл*) и получают **XIII**; выход 69%, т. пл. 271,5°. При действии Br_2 на р-ры **XII** или **XIII** в CH_3COOH получают, соответственно, **VIII** и **IX**. При кипячении **XII** с разб. HCl легко получают **IV**, в то время как **V** из **XIII** образуется лишь при кипячении с CH_3COOH, содержащей конц. HCl. В. А.

19284. Синтез и фармакологическое действие некоторых пиразолов и пиразолонов. Бюхи, Мейер, Хирт, Хунцикер, Эйхенбергер, Либерхерр (Synthese und pharmakologische Wirkung einiger Pyrazolone und Pyrasole. Büchi J., Meyer H. R., Hirt R., Hunziker F., Eichenberger E., Liberherr R.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 3, 670—679 (нем.)

Для изучения фармакологич. действия синтезирован ряд замещенных пиразола $R'N{-}N{=}C(R^2)C(R^3){=}CR^4$ (I) и 1-фенил-3-метилпиразолона-5 $C_6H_5{-}NN(R')C$-$(CH_3){=}C(R'')$—$C{=}O$ (II). I ($R^1{=}R^4{=}H$, $R^2{=}C_6H_5$, $R^3{=}CH_3$)(Ia) синтезирован нагреванием этилового эфира 3-бензоил-3-метилпировиноградной к-ты (**III**) [полученного из пропиофенона (**IV**) и $(COOC_2H_5)_2$ (**V**)] с р-ром гидразингидрата (**VI**), с последующими омылением и декарбоксилированием этилового эфира 3-фенил-4-метилпиразолкарбоновой-5 к-ты (**VII**); из **Ia** и диметиламиноэтилхлорида (**VIII**) получают **I** ($R^1{=}(CH_3)_2NCH_2CH_2$, $R^2{=}C_6H_5$, $R^3{=}CH_3$, $R^4{=}H$)(**Iб**). **II** ($R'{=}H$, $R''{=}(CH_3)_2CH$) (**IIa**), получают восстановительной конденсацией 1-фенил-3-метилпиразолона-5 (**IX**) и ацетона (**X**) в присутствии скелетного Ni; из **IIa** и N-пиперидиноэтилхлорида (**XI**) получают **II** ($R'{=}C_5H_{10}$-NCH_2CH_2, $R''{=}(CH_3)_2C$ (**IIб**). N-фенил-N′-метилгидразин (**XII**) с 2-диэтиламиноэтилацетоуксусным эфиром (**XIII**) образует **II** ($R'{=}CH_3$, $R''{=}(C_2H_5)_2NCH_2CH_2$) (**IIв**). Р-р C_2H_5ONa (из 7,29 *г* Na и 150 *мл* абс. спирта) медленно приливают к смеси 40,3 *г* **IV** и 43,8 *г* **V**; извлекают 2 н. NaOH, щел. р-р подкисляют 2 н. HCl, извлекают эфиром и перегонкой в высоком вакууме получают **III**, выход 66%. 46 *г* **III** в 85%-ной CH_3COOH кипятят 10 мин. с 12,8 *г* **VI**, извлекают эфиром и получают **VII**, выход 52,5%, т. пл. 102—103° (из водн. сп.). При омылении 14,65 *г* **VII** 2 н. NaOH получают 3-фенил-4-метилпиразолкарбоновую-5 к-ту (**VIIa**), выход 96%, т. пл. 248—250°. Декарбоксилированием 13,3 *г* **VIIa** в присутствии 5 *г* Cu-порошка при 270—280° (т-ра бани) получают **Ia**, выход 66,5%, т. кип. 198—203°/0,4 *мм*, т. пл. 116—118°. При кипячении (2 часа) Na-производного **Ia** (полученного нагреванием 6,93 *г* **Ia** с 1,9 *г* $NaNH_2$) с 5,2 *г* **VIII** получают **Iб**, выход 68,4%, т. кип. 167—170°/12 *мм*. Аналогично синтезированы следующие **I** (приведены R^1, R^2, R^3, R^4, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, хлоргидрат, т. пл. в °C): $C_6H_5CH_2$, CH_3, H, CH_3, 49,6, 140—142/12, 171—172; н-C_4H_9; CH_3, H, CH_3, 48,9, 93—96/11, 91—92; *н*-C_5H_{11}, CH_3, H, CH_3, 50,1, 104—105/13,—; *изо*-C_5H_{11}, CH_3, H, CH_3, 48,9, 105—107,12,—; токсичен; *н*-C_6H_{13}, CH_3, H, CH_3, 48,5, 114—116/12,—; *н*-C_7H_{15}, CH_3; H, CH_3, 50,8, 132—136/12,—, токсичен; $(CH_3)_2NCH_2CH_2$, CH_3, CH_3, H, 49,6 105—107/12, 150—151; $(CH_3)_2NCH_2CH_2$, $(CH_3)_2CH$, H, H, 82,7, 106—107/11, 104—105; $(CH_3)_2NCH_2CH_2$, C_6H_5, H, H, 80,3, 125—128/1, 135—136; $(CH_3)_2NCH_2CH_2$, $C_6H_5CH_2$, H, H, 88,9, 173—175/13, 173—175. При каталитич. гидрировании 42 *г* **IX**, в 84 *г* **X** над скелетным Ni получают **IIa**; выход 78%, т. пл. 114—115°. При кипячении Na-производного **IIa** (полученного нагреванием 1,8 *г* $NaNH_2$ и 6,48 *г* **IIa** в 100 *мл* абс. диоксана) с 6,65 *г* **XI** (2 часа) получают **IIб**, выход 79,7% т. кип. 141—144°/0,35 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 168,5—169,5° (из сп.-эф.). Нагреванием 12 *г* **XII** с 24,6 *г* **XIII** в токе N_2 при 160° (6 час.) получают **IIв**, выход 23,8%, т. кип. 165—171°/0,2 *мм*, анальгетическое действие (A) 70 *мг/кг*, токсичность (LD/50) 465 *мг/кг*. Аналогично синтезируют следующие **II**: $R'{=}(CH_3)_2NCH_2CH_2$, $R''{=}CH_3$, выход 71,5%, т. кип. 149—151°/0,9 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 174,5—175°; $R'{=}(CH_3)_2NCH_2CH(CH_3)$, $R''{=}CH_3$ (**IIг**), выход 50,3%, т. кип. 170—172°/1,5 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 169,5—170,5°, A 135 *мг/кг*, LD=200 *мг/кг*; $R'{=}C_5H_{10}NCH_2$-CH_2, $R''{=}CH_3$, выход 51,5%, т. кип. 158—161°/0,3 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 149—151°, A=10 *мг/кг*; $R'{=}C_5H_{10}NCH_2CH_2$, $R''{=}C_2H_5$, выход 61,8%, т. кип. 174—176°/0,4 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 159—159,5°, A-129 *мг/кг*; LD=275 *мг/кг*; $R'{=}(CH_3)_2NCH_2CH_2$, $R''{=}$*изо*C_3H_7, выход 71,4%, т.кип. 143—148°/0,4 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 93—94°, A85 *мг/кг*, LD=320 *мг/кг*; $R'{=}(CH_3)_2$ $NCH_2CH(CH_3)$, $R''{=}$*изо*-C_3H_7, выход 84,1%, т. кип. 12[illegible]—129°/0,3 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 170,5—171,5°, A110 *мг/кг*, LD=275 *мг/кг*. Фармакологич. испытания показывают, что у N-алкилированных **I** с увеличением мол. веса усиливаются аналгетич. и спазмолитич. свойства, у N-алкиламиноалкилированных **II** аналгетич. действие возрастает с разветвлением алкиламиноалкильной цепи, в некоторых случаях (**IIг**), превосходя пирамидон; токсичность их, как правило, значительно выше токсичности пирамидона, единственным исключением является **IIв**. Приведены таблицы, иллюстрирующие фармакологич. действие синтезированных замещ. пиразолов. А. Р.

19285. Реакция диазометана с бензохинонами. Спрейт (The reaction of diazomethane with benzoquinones. Spruit C. J. P.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 6, 737—746 (англ.)

Найдено, что при взаимодействии CH_2N_2 с *п*-бензохиноном (**I**), взятым в избытке, наряду с дипиразолхиноном, образуется небольшое кол-во продукта присоединения к **I** 1 моля CH_2N_2 — изоиндазолхинона-4,7 (**II**). При взаимодействии замещ. **I** с CH_2N_2 в присутствии

окислителей получаются замещ. II; образование замещ. II протекает значительно легче и с лучшим выходом. Промежуточно образующиеся при р-ции 4,7-диоксиизоиндазолы на воздухе нестойки и обычно непосредственно подвергались окислению в соответствующие II либо путем проведения конденсации в присутствии избытка соответствующего хинона, либо путем последующего добавления 1 моля I к реакционной смеси. II по хим. свойствам близки к нафтиндазолхинонам, изучавшимся ранее (Recueil trav. chim., 1949, 68 34). II растворимы в разб. щелочах вследствие наличия способного к диссоциации водорода иминогруппы. При обработке перекисью диацетила II метилируются в хинонное ядро; действие избытка CH_2N_2 на II приводит к метилированию по $N_{(1)}$. II очень трудно растворимы в большинстве р-рителей и разлагаются при повышенной т-ре. По данным анализа содержание C в полученных II было несколько повышено, содержание N — занижено. Однако при дальнейших превращениях из этих II синтезированы чистые в-ва ожидаемого строения. Вероятно, в полученных II содержится небольшое кол-во примесей, напр. 1-метилпроизводных. Установлено, что при конденсации толухинона (III) с CH_2N_2 из двух возможных метил-II образуется 6-метил-II (IIа). 5-окси- и 6-окси-II обладают кислотными свойствами и дают труднорастворимые Na-соли. Спектры поглощения показывают, что эти соли являются производными по OH, а не по NH-группе. К охлажденному р-ру 20 *г* I в 900 *мл* эфира прибавляют при энергичном размешивании р-р 3,9 *г* CH_2N_2 в 230 *мл* эфира, через 30 мин. поднимают т-ру до 20°, через 1 час отфильтровывают осадок и смачивают эфиром, так как при хранении в сухом виде он может самопроизвольно воспламениться. Из фильтрата на другой день выделяют 1,69 *г* кристаллич. в-ва, содержащего много хингидрона, и перекристаллизовывают его из метилэтилкетона (IV), затем из CH_3OH и получают II; это в-во разлагается при нагревании. К р-ру 0,1 *г* безводн. $ZnCl_2$ в 11,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 3 *г* II, нагревают некоторое время, охлаждают до 0° и получают 3,45 *г* 1-ацетильного производного II, 3 *г* которого прибавляют к смеси 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 20 капель конц. H_2SO_4, нагретой до 40°; смесь выдерживают 30 мин. при 50°, фильтруют и при охлаждении получают 2,55 *г* 1-ацетил-4,5,7-триацетоксиизоиндазола (V), т. пл. 179—180° [из $(CH_3CO)_2O$]. Смесь 1,6 *г* V, 40 *мл* CH_3OH и 3 *мл* конц. HCl кипятят 15 мин., подщелачивают р-ром NaOH, пропускают воздух до прекращения усиления интенсивности красной окраски, подкисляют, охлаждают и получают 0,5 *г* 5-окси-II (IIб), очистку которого производят через Na-соль. При метилировании Na-соли IIб действием диметилсульфата получают 1-метил-5-окси-II. К р-ру 8 *г* III в 250 *мл* эфира прибавляют р-р CH_2N_2 [из 6,4 *г* нитрозометилмочевины (VI)], на другой день эфир частично отгоняют, коричневый осадок экстрагируют кипящим IV и получают 3,5 *г* IIа, который очищают кристаллизацией из IV и затем из лед. CH_3COOH. При действии $(CH_3CO)_2O$ и Zn-пыли на IIа получают 1-ацетил-4,7-диацетокси-6-метилизоиндазол, т. пл. 161—162° (из сп.). К р-ру 0,4 *г* IIа в 30 *мл* лед. CH_3COOH при 95° прибавляют р-р 0,35 *г* перекиси диацетила в 3 *мл* эфира и 4 *мл* лед. CH_3COOH, через 30 мин. р-р упаривают до 15 *мл* и получают 0,2 *г* 5,6-диметил-II (IIв) (из лед. CH_3COOH). К р-ру 12 *г* 2,3-диметилбензохинона в 100 *мл* эфира при 0° добавляют эфир. р-р CH_2N_2 (из 7 *г* VI) и на другой день отфильтровывают 8 *г* IIв; из маточного р-ра выделяют 5,9 *г* 2,3-диметилгидрохинона. При действии $ZnCl_2$ и Zn-пыли на р-р IIв в $(CH_3CO)_2O$ получают 1-ацетил-4,7-диацетокси-5,6-диметилизоиндазол, т. пл. 189,5—191° (из сп.). 1,07 *г* IIа растворяют в 100 *мл* охлажд. до 0° 1 н. KOH и немедленно прибавляют 6,2 *мл* 4,1%-ной H_2O_2, через 30 мин. прибавляют еще 4 *мл* H_2O_2 и через 20 мин. еще 2,5 *мл*, подкисляют, охлаждают и получают 0,25 *г* 5-окси-6-метил-II (IIг), который для очистки возгоняют в вакууме при 250°. К р-ру 0,2 *г* Na-соли IIб в 70 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют р-р 0,21 *г* перекиси диацетила в 1 *мл* эфира, нагревают 1 час при 95—100° и получают IIг, который при обработке диметилсульфатом и избытком щелочи превращается в 1,6-диметил-5-окси-II. К р-ру 7 *г* оксибензохинона в 1 *л* эфира прибавляют небольшими порциями р-р CH_2N_2 (из 18 *г* VI) на другой день получают 6,5 *г* осадка, 3 *г* которого кипятят 2 мин. с р-ром 2 *г* I в 35 *мл* CH_3OH и получают 2—3 *г* 1-метил-6-метокси-II (из CH_3OH с последующей возгонкой в вакууме). 1,25 *г* последнего нагревают 5 мин. с 40 *мл* 1 н. KOH, прибавляют 40 *мл* 1 н. CH_3COOH, 60 *г* кристаллич. CH_3COONa и на другой день получают 0,8 *г* Na-соли 1-метил-6-окси II. Ю. В.

19286. Гидратация 2-нитриминоимидазолидина. Керквуд, Райт (Hydration of 2-nitriminoimidazolidine. Kirkwood M. W., Wright George F.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 7, 1836—1839 (англ.)

Исследовалась структура продукта гидратации 2-нитриминоимидазолидина (ПГН). Проведены р-ции ПГН с $(CH_3CO)_2O$ и HNO_2; однако на основании строения полученных при этом соединений и их превращений авторы не могли с уверенностью приписать ПГН одну из предполагаемых структур: 3-β-аминоэтил-1-нитромочевины (I) или 2-окси-2-нитраминоимидазолидина (II). Потенциометрич. титрованием р-ра ПГН в щелочи найдено значение $K_A \cong 3 \cdot 10^{-10}$, ПГН образует хорошо кристаллизующийся хлоргидрат; оба эти факта говорят в пользу структуры I; однако при действии на ПГН HNO_2 выделение N_2 начинается не раньше, чем через 15 мин., тогда как этилендиамин при действии HNO_2 моментально выделяет N_2, а моноацетилэтилендиамин — через 5 мин. Если водн. р-р $NaNO_2$ медленно прибавляют к холодному р-ру ПГН в разб. HCl, выделяется N_2O и образуется 1-нитрозоимидазолидон-2 (III), который мог образоваться только из II; при быстром прибавлении водн. р-ра $NaNO_2$ к р-ру ПГН в HCl (к-те) выделяется N_2 и образуется 3-β-оксиэтилнитромочевина (IV), образование которой возможно только из I; III при действии HNO_2 превращается в 1,3-динитрозоимидазолидон-2 (V). Если водн. р-р $NaNO_2$ прибавляют к р-ру ПГН в CH_3COOH, то независимо от времени прибавления выделяется N_2 и образуется 2-нитроаминооксазолин (VI), т. е. продукт дегидратации IV. Ацетилирование ПГН приводит к в-ву, которому можно приписать как структуру 3-β-ацетаминоэтилнитромочевины (VII) (образование которой возможно только из I), так и структуру 1-ацето-2-окси-2-нитраминоимидазолидина (VIII) (образование которого возможно только из II). Потенциометрич. титрованием продукта ацетилирование ПГН (АПГН) найдено значение $K_A = 3 \cdot 10^{-4}$, что соответствует скорее в-ву со структурой VII; при действии же на АПГН CH_3COCl в CH_3COOH получается 1,3-диацетоимидазолидон-2 (IX), который мог образоваться только из VIII. При действии на АПГН конц. H_2SO_4 образуется 1-ацетамино-2-аминоэтан (X). Ацетилирование (CH_3COCl) IV приводит к 3-β-ацетоксиэтилнитромочевине, т. пл. 98,6—99,7° (из воды). I получена описанным ранее методом (Barton S. S. и др., J. Amer. Chem., Soc., 1951, 73. 2201). К перемешиваемому р-ру 0,005 моля II в 40 *мл* 1,8%-ной HCl при 4° в атмосфере N_2 равномерно за 12 час. добавляют р-р 0,02 моля $NaNO_2$ в 10 *мл* воды; затем смесь упаривают в вакууме; после экстракции остатка кипящим $CH_3COOC_2H_5$ (5×5 *мл*) получают III, выход 65%, т. пл.

101,5—101,8° (разл.; из сп.). К р-ру 0,00026 моля **III** в 0,5 *мл* 20%-ной HNO_3 добавляют при 10° (перемешивание) за 15 мин. р-р 0,001 моля $NaNO_2$ в 0,2 *мл* воды; через несколько минут смесь охлаждают до 0°, получают **V**, выход 53%, т. пл. 140—141° (из сп.). К р-ру 0,005 моля **II** в 9 *мл* 4%-ной HCl при —10° (перемешивание) за 6 мин. прибавляют р-р 0,01 моля $NaNO_2$ в 5 *мл* воды, через 14 мин. т-ру р-ра поднимают за 25 мин. до 0° и перемешивают смесь при этой т-ре 2 часа, остаток экстрагируют кипящим $CH_3COOC_2H_5$ (1×10 *мл*, 3×5 *мл*), получают 0,54 *г* в-ва, которое промывают $CH_3COOC_2H_5$, остаток (0,15 *г*) экстрагируют эфиром, получают **IV**, т. пл. 128,3—129,4° (из $CH_3COOC_2H_5$). К суспензии 0,005 моля **II** в 0,01 моля CH_3COOH и 40 *мл* воды добавляют при 0° (5 мин.) р-р 0,01 моля $NaNO_2$ в 5 *мл* воды; перемешивание продолжают 45 мин. при 0°, упаривают в вакууме при 50°, остаток экстрагируют холодным $CH_3COOC_2H_5$ (2×15 *мл*), получают **VI**, выход 32%, т. пл. 112,8—113,4° (из сп.). Смесь 0,01 моля **I** и 4,56 *г* 12%-ной HCl осторожно нагревают до растворения **I**, выливают в ацетон, осадок растворяют в 7,4 *мл* воды и р-р выливают в 110 *мл* ацетона, получают хлоргидрат **I**, выход 64%, т. пл. 190—190,8°. Смесь 0,1 моля **I**, 0,15 моля $(CH_3CO)_2O$ и 148 *мл* лед. CH_3COOH перемешивают при 61—68° 1 час, при охлаждении получают 7,11 *г* АПГН, еще 10 *г* АПГН получают при выпаривании маточного р-ра в вакууме; выход АПГН 67%, т. пл. 172,8—173,2° (разл. из сп.). К 0,03 моля конц. H_2SO_4 медленно добавляют 0,0075 моля АПГН, смесь оставляют на 24 часа и разбавляют 5 *мл* воды, добавляют 30%-ный водн. NaOH до pH 11; р-р упаривают в вакууме, остаток экстрагируют $CHCl_3$ **III** (4×20 *мл*) получают **X**, выход 40%. Смесь 0,005 моля АПГН, 0,015 моля CH_3COCl и 10 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 3 часа при 60—65°; смесь упаривают в вакууме, к остатку прибавляют 5 *мл* спирта и смесь снова упаривают, остаток промывают спиртом (1 *мл*), получают **IX**, выход 24%, т. пл. 126,7—127,5° (из сп.). Для **I** и его хлоргидрата, **III**, **IV**, АПГН, **IX** и 3-β-ацетоксиэтилнитромочевины приведены рентгенографич. данные (межплоскостные расстояния и интенсивности линий). Г. Ш.

19287. О некоторых новых реакциях получения замещенных малоновых кислот. Кюнханс, Тейбель (Über eine neue Reaktion zur Darstellung substituierter Malonsäuren. Kühnhanss G., Teubel J.), J. prakt. Chem., 1954, **1**, № 1—2, 87—97 (нем.)

Разработан простой способ получения дихлорангидридов (ДА) замещ. малоновых к-т, заключающийся в действии $(COCl)_2$ на хлорангидриды (ХА) насыщ. карбоновых к-т, которые имеют в α-положении Н-атом. Схема р-ции: $RCH_2COCl + (COCl)_2 \rightarrow RCH(COCl)_2 + CO + HCl$ или $RRCHCOCl + (COCl)_2 \rightarrow RRC(COCl)_2 + CO + HCl$, где R — алкил. Омылением и декарбоксилированием продуктов р-ции показано, что в основе молекулы полученных соединений лежит малоновая к-та. Исключение представляет ацетилхлорид, образующий с $(COCl)_2$ при 150° продукт полимеризации. С увеличением углеродной цепи исходного ХА выход ДА уменьшается. Стеариновая к-та уже не образует соответствующего ДА. Синтезированы следующие ДА общей ф-лы $R'(COCl)_2$ (перечисляются R′, выход в % при кипячении 30 час., выход в % при нагревании 6 час. до 150° под давлением, т. пл. °С к-т, полученных омылением ДА): CH_3—CH, 20, 25, 135; CH_3—CH_2—CH, 33, 35, 111, 5; $(CH_3)_2C$, 22, 40,189 (разл.); CH_3—$(CH_2)_2$—CH, 23, 32,5 97; $(CH_3)_2CHCH$, 25, 37, 87; $CH_3CH_2CCH_3$, 35, 47,122; цикло-C_6H_{10}, >80, >80, 162—182 (разл.); $CH_3(CH_2)_5CH$, 14,5, 19, 106; $CH_3(CH_2)_9CH$, 11, 13, 118. Применение вместо ХА ангидридов, эфиров или свободных к-т приводит к образованию ДА с низким выходом. ХА фенилзамещен. алифатич. карбоновых к-т, ХА α, β-ненасыщ.—к-т, алифатич. сульфохлориды и ДА фосфоновой к-ты, при взаимодействии $(COCl)_2$ не образуют соответстующих ДА. Из ХА циклогексанкарбоновой к-ты (**I**) синтезирован с хорошим выходом ДА циклогексан-1,1-дикарбоновой к-ты (**II**). Взаимодействием **II** с мочевиной, метилмочевиной, фенилмочевиной, дифенилмочевиной, тиомочевиной, фенилтиомочевиной, дифенилтиомочевиной получены барбитураты, которые при фармакологич. исследовании оказались неактивными и очень мало токсичными. Конденсацией **II** с бифункциональными аминами синтезированы полиамиды в виде смол. При взаимодействии **II** с фенолом, гликолем, глицерином выделены масла. Действием на **II** гидрохиноном или 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропаном (**III**) получены полимерные смолы. При кипячении 0,2 моля **I** и 0,2 моля $(COCl)_2$ (10 час.) получают **II**, выход 82,5%, т. кип. 97°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4881, d_4^{20} 1,2590. Омылением разб. NaOH **II** переводят в к-ту, т. пл. 162—182° (разл.), декарбоксилированием которой при 180° получают **I** (к-ту). 0,2 моля $(CH_3)_2CHCOCl$ и 0,2 моля $(COCl)_2$ нагревают в трубке при 150° 6 час., получают ДА диметилмалоновой к-ты, выход 15,2 *г*, т. кип. 160—165°, омылением выделяют $(CH_3)_2C(COOH)_2$, выход 40%, т. пл. 189° (разл.). 0,2 моля CH_3COCl и 0,2 моля $(COCl)_2$ нагревают 6 час. при 150° под давлением, получают коричневый порошок, нерастворимый в органич. р-рителях и воде, не плавящийся до 360°. При кипячении 0,2 моля **I** (к-ты) и 0,6 моля $(COCl)_2$ синтезируют **II**, выход 21,5%. Аналогично из пропионовой к-ты (**IV**) получают метилмалоновую к-ту (**V**), выход 5%, т. пл. 135°. 0,2 моля ангидрида **IV** и 0,6 моля $(COCl)_2$ кипятят 30 час., получают **V**, выход 10%. 0,2 моля этилового эфира **I** (к-ты) и 0,2 моля $(COCl)_2$ нагревают при 150° под давлением 6 час., выделяют **II** (к-ту), выход 5,8%, т. пл. 173° (разл.). 0,2 моля ХА фенилуксусной к-ты и 0,2 моля $(COCl)_2$ кипятят 14 час., полученную смолу растворяют в разб. р-ре NaOH при нагревании. Подкислением выделяют масло, которое затвердевает. Дробной кристаллизацией из $CHCl_3$-петр. эфира выделяют красные кристаллы с т. пл. 175° и желтые кристаллы с т. пл. 167°. Из ХА β-фенил-**IV** и $(COCl)_2$ не удалось получить ожидаемый ДА. Из ХА акриловой к-ты $(COCl)_2$ (6 час, 150° под давлением) выделяют после омыления дихлор-**IV**. Нагреванием 0,1 моля **II** и 0,1 моля производного мочевины до начала сильной р-ции синтезируют следующие барбитураты: циклогексан-1,5-спиро-2,4,6-триоксо-гексагидропиримидин, выход 75%, т. пл. 289° (из сп.); циклогексан-1,5-спиро-2-тио-4,6-диоксогексагидропиримидин, выход 71%, т. пл. 243,5° (из сп.); циклогексан-1,5-спиро-1-метил-2,4,6-триоксогексагидропиримидин, выход 84%, т. пл. 145° (из CCl_4-петр. эф.); циклогексан-1,5-спиро-1-фенил-2,4 6-триоксогексагидропиримидин, выход 70%, т. пл. 186,5° (из CCl_4-петр. эф.); циклогексан-1,5-спиро-1,3-дифенил-2,4,6-триоксогексагидропиримидин, выход 71%, т. пл. 210° (из CCl_4-петр. эф.); циклогексан-1,5-,спиро-1-фенил-2-тио-4,6-диоксогексагидропиримидин, выход 65%, т. пл. 184° (из разб. сп.); циклогексан-1,5-спиро-1,3-дифенил-2-тио-4,6-диоксогексагидропиримидин, выход 76%, т. пл. 196° (из разб. сп. или CCl_4-петр. эф.). Нагреванием **II** и гидрохинона при 260° 4 часа получают смолу. 0,1 моля **II** и 0,1 моля **III** нагревают 8 час. при 210°. Отгоняют в вакууме 5,8 *г* в-ва, остаток частично растворяют в ацетоне. Из р-ра выделяют очень густое масло, мол. в. 600. Нерастворимый в ацетоне бесцветный порошок имеет мол. в. 1240 (в бзл.). Ю. М.

19288. Реакция флороглюцина с 1-метилпиперазином. Соммерс, Барнс (The reaction of phloroglucinol with 1-methylpiperazine. Sommers Armiger H., Barnes James D.)

J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77,** № 15, 4171—4172 (англ.)

При взаимодействии флороглюцина (I) с 1-метилпиперазином (II) получен 1-метил-(3′,5′-диоксифенил)-пиперазин (III). Строение III доказано превращением его при действии CH_2N_2 в 1-метил-4-(3′, 5′-диметоксифенил)-пиперазин (IV), синтезированный также из 3,5-диметоксианилина (V) и N,N-ди-(β-хлорэтил)-метиламина (VI). Смесь 0,1 моля дигидрата **I,** 0,1 моля **II** и 50 *мл* безводн. толуола кипятят 17 час. с отгонкой воды (4 *мл*); образовавшийся осадок растворяют в разб. HCl, р-р нейтрализуют 5%-ным NaOH и получают 13,5 *г* **III,** т. пл. 248—249° (после возгонки); дихлоргидрат, т. пл. 257—258° (из CH_3OH); монохлоргидрат, т. пл. 257—261°. Смесь 2,8 *г* **V,** 3,5 *г* хлоргидрата **VI** и 20 *мл* CH_3OH кипятят 17 час., прибавляют 1,1 *г* Na_2CO_3, кипятят еще 20 час., фильтруют, упаривают, подщелачивают, экстрагируют C_6H_6 и получают 0,7 *г* **IV**, т. кип. 125—130°/0,1 *мм*; малеинат, т. пл. 145—146° (из *изо*-C_3H_7OH-эф.); иодметилат, т. пл. 229—230°. Р-р 0,5 *г* **III** в 25 *мл* CH_3OH обрабатывают эфирным р-ром 1 *г* CH_2N_2, получают 0,2 *г* **IV.** Ю. В.

19289. Синтез и фармакологические свойства некоторых 1-метил-4-(ω-фенил-ω-карбэтоксиалкил)-пиперазинов. Бенуа, Жакоб, Кришна-Авастхи, Дешавассин (Synthèse et propriétés pharmacologiques de quelques ω-phényl-ω-carbéthoxy-alcoyl-1-methyl-4-pipérazines. Benoit Germaine, m-lle, Jacob Joseph, Krishna Avasthi Bal, Dechavassine Monjque, m-lle), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 6, 581—583 (франц.)

В поисках соединений, обладающих спазмолитич. и аналгетич. действиями, синтезирован ряд 1-метил-4-(ω-фенил-ω-карбэтоксиалкил) пиперазинов. Нагреванием 2 молей N-метилпиперазина (I) с фенилбромацетонитрилом (II) в C_6H_6 в течение 6 час. получают фенил-(4-метилпиперазил-1)-ацетонитрил (III); хлоргидрат, т. пл. 190° (из *изо*-C_3H_7OH); **III** гидролизуют 15 час. нагреванием в запаянной трубке с KOH в CH_3OH при 190°, этерифицируют обычным способом и получают 1-метил-4-(ω-фенил-ω-карбэтоксиметил)-пиперазин (IVa); дихлоргидрат, т. пл. 156° (из сп.-эф.). 1-метил-4-(ω-фенил-ω-карбэтоксиэтил)-пиперазин (IVб) получают конденсацией I с этиловым эфиром β-хлоргидратропиновой к-ты; дихлоргидрат, т. пл. 160° (из сп.). Конденсацией 2-хлорэтанола и 3-хлорпропанола с **II** в присутствии $NaNH_2$ получают фенил-2-оксиэтил- и фенил-3-оксипропилацетонитрил, которые действием $SOCl_2$ превращают в фенил-2-хлорэтил- (V) и фенил-3-хлорпропилацетонитрил (VI). Конденсацией **V** или **VI** с **I** получают соответственно фенил-γ-(4-метилпиперазил-1)-этилацетонитрил (VII); дихлоргидрат, т. пл. 158—160° (из сп.-эф.), и фенил-γ-(4-метилпиперазил-1)-пропилацетонитрил (VIII); дихлоргидрат, т. пл. 180° (из сп.). **VII** и **VIII** гидролизуют и этерифицируют аналогично **III** и получают 1-метил-4-(ω-фенил-ω-карбэтокси-*н*-пропил)-пиперазин (IVв); дихлоргидрат, т. пл. 167—168° (из сп.), и 1-метил-4-(ω-фенил-ω-карбэтокси-*н*-бутил)-пиперазин (IVг), дихлоргидрат, т. пл. 153° (из сп.). Установлено, что **IVa — г** обладают умеренным спазмолитич. действием, уменьшают чувствительность к т-ре и оказывают стимулирующее действие на центральную нервную систему. По сравнению с ацетилхолином наиболее активен **IVб** и наименее **IVa. IVa — г** значительно уступают по активности фетидину. Н. Г.

19290. Дигидрохиноксалинолы, образующиеся при окислении орсина и этилендиамина. Паволини, Гамбарини (Diidrochinossalinoli da ossidazione di orcina ed etilendiammina. Pavolini Tito, Gambarin Francesco), Gazz. chim. ital., 1955, **85,** № 5—6, 542—547 (итал.)

В продолжение предыдущей работы (Ann. chimica, 1950, **40**, 234), где было показано, что орсин (I) реагирует с первичными алифатич. моноаминами в водн. р-рах в присутствии воздуха с образованием гомоорсина, изучена р-ция между **I** (3,3 *г*) и этилендиамином (3 *мл*) в водн. р-ре в присутствии воздуха при ~20° в течение

IV C_6H_2 OH=2, CH_3=4, OH=6 V C_6H_2 CH_3=2, OH=4, OH=6

20 дней. При этом образовалось 3,4 *г* осадка. После обработки р-ра осадка в спирте тремя объемами эфира получено 0,85 *г* коричневого соединения $C_{18}H_{18}O_4N_4$, не плавится до 330°; из маточного р-ра выделено 2,5 красного соединения $C_{16}H_{16}O_4N_2$ с т. пл. 185—187°. Оба в-ва по ф-лам и свойствам производные хиноксалина. Коричневое в-во представляет собой 8,8′-диметил-6,6′, 7,7′-тетраокси-2,3,2′,3′-тетрагидро-5,5′-дихиноксалил (II) или 5,5′-диметил-7,7′,8,8′-тетраокси-2,3,2,′3′-тетрагидро-6,6′-дихиноксалил (III), красное в-во—8-метил-5-(орсил-4′)-6,7-диокси-2,3-дигидрохиноксалин (IV) или 5-метил-6-(орсил-2′)-7,8-диокси-2,3-дигидрохиноксалин (V). Л. Я.

19291. О координационно-ненасыщенном формазиловом комплексе хиноксалинового ряда. Сейхан (Notiz über einen koordinativ ungesättigten Formazylkomplex der Chinoxalin-Reihe. Seyhan Muvaffak), Chem. Ber., 1955, **88**, № 9, 1454—1455 (нем.)

Описан ненасыщ., с координационным числом три Ni-комплекс-N-фенил-N′-(2-карбоксифенил)-С-(хиноксалил-(2)-формазана (I-формазан), которому приписана ф-ла (II). **I** получают сочетанием диазосоединения [из антраниловой к-ты (III)] с фенилгидразоном хиноксалин-2-альдегида (IV) в сильно щел. среде. 90 *мг* **III** в 0,5 *мл* конц. HCl диазотируют при —5° конц. р-ром 60 *мг* $NaNO_2$, смешивают с 120 *мг* **IV** и 120 *мг* NaOH в 100 *мл* CH_3OH при 0°, через 2 часа фильтрат подкисляют лед. CH_3COOH и осаждают водой **I,** выход 170 *мг*, т. пл. 188—189° (разл.; из сп.); перхлорат, т. пл. 172—173° (разл.). Р-р 40 *мл* **I** в спирте смешивают с конц. р-рами 70 *мг* $NiSO_4$ и 70 *мг* CH_3COONa в воде и кипятят несколько минут, получают **II,** черно-зеленые кристаллы, не плавится при 320°. М. М.

19292. Циклические амидины. Часть I. Производные фенгомазина (дибензо [b, f]-1,5-диазонин). Купер Партридж (Cyclic amidines. Part I. Derivatives of phenhomazine (dibenzo [b, f]-1: 5-diazocine. Cooper F. C., Partridge M. W.), J. Chem. Soc., 1954, Oct. 3429—3435 (англ.)

Найдено, что *n*-толуолсульфат *о*-цинанилина (I) при нагревании дает *n*-толуолмоносульфат 6,12-диами-

XUM

нофенгомазина (II) и трициклохиназолин (III). Вопреки данным, описанным ранее (Jacobson, Huber, Ber., 1908, **41**, 660) показано, что нагревание индазола с порошком Cu приводит к **III**, полученному также из *о*-аминобензальдегида (**IV**) и NH_4Cl. Строение 6,12 диаминофенгомазина (**V**) доказано встречным синтезом из 6,12-дихлорфенгомазина (**VI**). Из метилового эфира антраниловой к-ты (**VII**) с CH_3CN или C_6H_5CN и Na получен диантранилид (**VIII**). Приведен и обоснован возможный механизм этой р-ции. Приведены данные по спектрам поглощения производных фенгомазина. Нагреванием 15*г* *о*-цианакилина с 25 *г* *n*-толуолсульфокислоты в 40 *мл* воды получают **I**, выход 94%, т. пл. 170—171° (из *изо*-C_3H_7OH); пикрат, т. пл. 109—110° (из воды). 20 *г* **I** нагревают на кипящей нитробензольной бане 15 мин. (т-ра поднялась до 230° и упала до 210°), сплав экстрагируют сначала 600 *мл* горячей воды, затем 250 *мл* горячей 1,5 н. HCl, остается **III**, выход 26%, т. пл. 322—323° (из ксилола). Из водн. экстракта через 10 дней выделился **II**, выход 2%, т. пл. 280—282° (из сп.); монопикрат, т. пл. 225—227°. Соединенные водн. фильтрат и кислый экстракт подщелачивают NH_3 и получают моногидрат дихлоргидрата **V** (**IX**), выход 18%, т. пл. 285—287° (разл.;из 4 н. HCl). 5*г* **VI** (Schroeter, Ber., 1919, **52**, 2224) нагревают с 200 *г* 14%-ного метанольного NH_3 (вращающийся автоклав, 120—150°, 6 час.), р-р выпаривают досуха, остаток растворяют в 50 *мл* 1,5 н. HCl. Из 20 *мл* кислого р-ра избытком водн. NH_3 выделяют **V**, выход 39%, т. пл. 127—128° (из водн. сп.); **V**.C_6H_6, т. пл. 92—93° (из бзл.). Из 30 *мл* кислого р-ра при охлаждении получают **IX**, выход 54%, который при кристаллизации из воды дает монохлоргидрат, т. пл. 283—287; монопикрат, т. пл. 227—228° (разл., из лед. CH_3COOH). Смешанные пробы с соответствующими производными **V**, полученного из **I**, депрессии не дают. В присутствии этанольного NH_3, $NaNH_2$, $(NH_4)_2CO_3$ или мочевины **V** получить не удалось. Смесь 0,15 моля **VII**, 0,3 *г-атома* Na (порошок) и 0,23 моля C_6H_5CN в 70 *мл* C_6H_6 кипятят 4 часа и экстрагируют водой и 2 н. NaOH. Соединенные экстракты прибавляют к избытку HCl (к-та), получают **VIII**, выход 56%, т. пл. 335—337° (из сп.). Нейтр-цией фильтрата от **VIII** NH_3 выделен 4-окси-2-фенилхиназолин, т. пл. 235—236° (из сп.). В отсутствие C_6H_5CN выход **VIII** 4%. Аналогично из 0,3 моля **VII**, 0,6 *г-атома* Na и 0,6 моля CH_3CN в 170 *мл* абс. C_6H_6 (24 часа кипячения) синтезируют **VIII**, выход 48%. Из маточного р-ра NH_3 выделяет 0,4 *г* в-ва, т. пл. 176—177° (из бзл.), возможно 2-антранилоил-4-оксихиназолин. Из 1 *г* **VIII** и 1,3 *г* диэтилсульфата в 17 *мл* 0,5 н. NaOH (встряхивание 6 час.) получают N, N′-диэтилдиантранилид, выход 60%, т. пл. 192—193° (из бзл.-петр. эф.). Смесь 2 *г* **VI** и р-р CH_3ONa (из 0,35 *г* Na и 100 *мл* CH_3OH) кипятят 26 час., выпаривают досуха, остаток промывают водой, получают 6,12-диметоксифенгомазин, выход 93%, т. пл. 161—162° (из петр. эф.); монопикрат, т. пл. 144—155° (из бзл-петр. эф.). Аналогично из **VI** и C_2H_5ONa получают 6,12-диэтоксифенгомазин, выход 98%, т. пл. 146—147° (из петр. эф.). В. Ш.

19293. Строение четвертичных солей 1-алкил-1,2,3-триазолов. **Уайли, Моффат,** (The structure of quaternary salts from 1-alkyl-1,2,3-triazoles. Wiley Richard H., Moffat James), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1703—1704 (англ.)

Алкилирование 1-алкил-1 2,3-триазолов приводит к 1,3-диалкилпроизводным, что доказывается идентичностью продукта бензилирования 1-метил-1,2,3-триазола (**I**) и соединения, полученного при метилировании 1-бензил-1,2,3-триазола (**II**). Смесь 0,01 моля **II**, 0,018 моля CH_3J, 10 *мл* ацетона и 5 *мл* эфира оставляют на 5 дней при 20°, получают 1(3)-бензил-3(1)-метил-1,2,3-триазол (**III**), выход 74%, т. пл. 135—136° (из ацетона и эф.). К **I**, полученному сухой перегонкой 0,0316 моля 1-метил-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой к-ты, добавляют 10 *мл* ацетона, 10 *мл* эфира и 0,048 моля $C_6H_5CH_2J$, смесь оставляют на 8 дней при 20°, получают **III**, выход 83%; смешанная проба обоих образцов депрессии не дает. И. Ц.

19294. Об 1,3,5-триазинах и их разделении хроматографией на бумаге. **Ренельт** (Über 1,3,5-Triazine und deren papierchromatographische Trennung. Rehnelt Kurt), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 4, 653—661 (нем.)

При взаимодействии карбоната гуанидина (**I**) и соответствующих карбоновых к-т получены 4,6-диамино-1,3,5-триазин (**II**) и его 2-метил-(**III**), 2-этил-(**IV**), 2-*н*-бутил-(**V**), 2-*н*-пентил-(**VI**), 2 *н*-гексил-(**VII**) замещенные и другие производные. Синтезированные в-ва использованы как модельные для разделения хроматографией на бумаге продуктов конденсации меламина (**VIII**) с CH_2O. Обнаружено, что в начальной стадии конденсации еще при наличии свободного **VIII** уже образуются всевозможные метилолмеламины. Хроматограммы получены в смеси *н*-C_3H_7OH и воды. 180*г* **I** и 92 *г* HCOOH нагревают при 230° до выделения кристаллов, экстрагируют р-ром KOH (см. Smolka, Friedreich, Monatsh. Chem., 1888, **9**, 701). 2-окси-**II** и выделяют его ввиде нитрата. Нерастворимые в щелочи в-ва состоят главным образом из **II**; монооксалат, т. разл. 260—263°; *n*-метил-*о*,*о*′-дикарбоксифеноксиацетат, т. пл. 254—255° (разл.); **III**, т. пл. 272—274°; *о*-бромтимол-*n*-сульфонат, т. пл. 261 ° (гемигидрат); **IV** т. возг. 250°. 40 *г* **I** и 20 *г* *н*-C_4H_9COOH (т.кип. 87°/14.3 *мм*) нагревают при 240—250°, экстрагируют горячей водой и из р-ра выделяют NaOH **V**, выход 1,9 *г*, т. пл. 209—212°; монопикрат, т. пл. 237—240° (разл.) Из маточного р-ра выделен в виде хлоргидрата 2-амино-**II**. **VI**, *о*-бромтимол-*n*-сульфонат, т. пл. 215°; пикрат, т. пл. 238—240° (разл.; из сп.). **VII**, т. пл. 160—161°; монофлавианат, т. пл. 208—212°(разл.); пикрат, т. пл. 236° (разл.); *о*, *n*-динитротимолат **VIII**, т. разл. 210°; *о*-бромтимол-*n*-сульфокислота, т. пл. 48° (тригидрат). А. Г.

19295. Конденсация гидразидов арилкарбоновых кислот с ортоэфирами. **Эйнсуэрт** (The condensation of aryl carboxylic acid hydrazides with orthoesters. Ainsworth C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1148—1150 (англ)

Ряд 2,5-замещ. 1,3,4-оксадиазолов RC=NN=C(R′)O (**I**) получен при конденсации гидразидов арилкарбоновых к-т $RCONHNH_2$ (**II**) с ортоэфирами. В случае **II** (R=2-пиридил) и **II** (R=3-пиразол) выделен промежуточный продукт — соответствующий 1-этоксиметилен-2-ацилгидразин $RCONHN=CHOC_2H_5$(**III**). Взаимодействием **II**(R=3-пиразол) с триэтилортоформиатом (**IV**) получен пиразоло-[1,5d]-*as*-триазин-4 [5H] -он (**V**). Гидразид тиобензойной к-ты (**VI**) дает с **IV** 2-фенил-1,3,4-тиадиазол (**VII**). Смесь 20 *г* **II** и 150 *мл* ортоэфира кипятят 12 час. с одновременной отгонкой спирта, избыток ортоэфира удаляют в вакууме. Таким образом получены следующие **I** (приведены R,R′, выход в %, т-ра кип. и т-ра пл. в °C): C_6H_5, H, 70, 110/0,5 *мм*, 34—35: 2-$CH_3OC_6H_4$, H, 79, 125/0,03 *мм*, 47—49; 4-ClC_6H_4, H, 78,—, 134—135 (из абс. сп.); 4-$NO_2C_6H_4$, H, 79, —, 156—157 (из абс. сп.); α-нафтил, H, 63, —, 65—66 (из бзл.-петр. эф.): 4-пиридил, H, 82, —, 120—121 (из сп.); 3-пиридил, H, 68, —, 75—76 (из этилацетата-петр. эф.); 2-хинолил, H, 70, —, 174—175 (из абс. сп.); C_6H_5, CH_3, 70, —, 67—68; 4-пиридил, 70, —, 150—151 (из бзл.); C_6H_5, C_2H_5 80, 105/0,1 *мм*, —,; 2-$CH_3OC_6H_4$, C_2H_5, 79, 135/0,05 *мм*, —,; 4-ClC_6H_4, C_2H_5, 86, —, 93—94 (из сп.); 4-$NO_2C_6H_4$, C_2H_5, 92,—, 133—134 (из сп.); α-нафтил, C_2H_5, 80, 160/0,1 *мм*,

ХИМ

—; 4-пиридил, C_2H_5, 84, —, 57—58 (из петр. эф.). Аналогично из 3,9 *г* дигидразида терефталевой к-ты и 400 *мл* **IV** получен *n*-фенилен-*бис* -(1,3,4-оксадиазол-2), выход 90%, т. пл. 275° (из сп.); из 0,02 моля **II** (R=2-индолил) и 100 *мл* **IV** получен **I** (R=2-индолил, R′-H), выход 50%, т. пл. 207—208°, возгоняется при 180°/1 *мм*; продукт гидролиза последнего идентичен исходному гидразиду. Смесь 0,2 моля **II** (R=2-пиридил) и 100 *мл* **IV** кипятят 12 час., получают **III** (R=2-пиридил), выход 90%, т. кип. 140°/1 *мм*, т. пл. 87—88° (из этилацетата). Последний при нагревании (3 часа, 210°) дает **I** (R=2-пиридил), т. пл. 115° (из сп.). 0,05 моля **II** (R=3-пиразол) и 100 *мл* **IV** кипятят 3 дня, избыток **IV** удаляют в вакууме, остаток экстрагируют 50 *мл* холодного спирта; нерастворимый остаток **V**, выход 2,5 *г*, т. пл. 265° (из воды); растворяется в 1 н. NaOH и осаждается к-той. Спирт. экстракт упаривают досуха, добавляют эфир, выделяется **III** (R=3-пиразол), выход 1 *г*, т. пл. 177° (из CH_3OH). Р-р 0,01 моля **VI** в 20 *мл* **IV** кипятят 2 дня и выделяют 1 *г* масла, ИК-спектр которого идентичен спектру **VII**. И. Ц.

19296. Синтез некоторых производных гексагидробензотиазолидина. 1-метил-2-тионгексагидробензотиазолидины. Мусрон, Винтерниц, Деннилоле (Synthèse de quelques derivés de l'hexahydrobenzothiazolidine. Méthyl-1 thione-2 hexahydrobenzothiazolidines. Mousseron Max, Winternitz François, Dennilauler René), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 1, 805—807 (франц.)

С целью выяснения конфигурации 2-тионгексагидробензотиазолидина (**I**) в щел. среде синтезированы *цис*- и *транс*-формы 1-метил-2-тион-(**II**) и *S*-метил-2-меркапто-(**III**) гексагидробензотиазолидины. Действием газообразного HCl на N-метилциклогексенимин-1,2 (**IV**), полученный из *транс*-2-метиламиноциклогексанола, синтезирован *транс*-2-метиламинохлорциклогексан, превращенный р-цией с ксантогенатом-Na (**V**) в *цис*-**II**, строение которого подтверждается образованием при гидролизе с помощью HCl *цис*-2-метиламиноциклогексантиола, отличающегося от *транс*-формы (**VI**), полученной действием H_2SO_4 на **IV**. *Транс*-**III** синтезирован р-цией $(CH_3)_2SO_4$ с Na-солью *транс*-2-тиогексагидробензотиазолина; *цис*-**III** — метилированием $(CH_3)_2SO_4$ *цис*-2-тиогексагидробензотиазолидина. Пиролизом *транс*-**III** в присутствии J_2 получен *транс*-**II**, гидролизованный в **VI**; *цис*- и *транс*-**II** образуются также при пиролизе в присутствии J_2 *цис*-**III**, но при нагревании *цис*-**II** при 220° в присутствии J_2 стереоизомеризации не наблюдается. При восстановлении *цис* или *транс* **III** амальгамой Al выделяется CH_3SH и образуются соответствующие тиазолидины; при восстановлении **II** выделения меркаптана не наблюдается, чем подтверждается положение CH_3-группы, во втором случае при атоме S, и во втором — при атоме N. Приведены данные УФ-спектров **II**, **III** и 2-тиогексагидробензотиазолидинов Д. В.

19297. Изучение 10-этилфенотиазиновой системы: восстановительное галоидирование и N-этилирование. Гилман, Эйш (Studies in the 10-ethylphenothiazine system: reductive halogenation and N-ethylation. Gilman Henry, Eicsh John), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3862—3865 (англ.)

Исследовалось восстановительное галоидирование 10-этилфенотиазин-5-оксида (**I**) с помощью HCl, HBr и HJ. С 6н·HCl получен ранее изестный 3-хлор-(**II**) с выходом 77%, а с HBr —3-бром-10-этилфенотиазин (**III**). С HJ р-ции галоидирования не происходит, образуется только 10-этилфенотиазин (**IV**) и иодгидрат **I**. Положение Br в **III** доказано превращением **III** р-цией Гриньяра в известную 10-этилфенотиазинкарбоновую-3 к-ту (**V**). Образование **II** и **III**, повидимому, происходит вследствие восстановления сульфооксидной группы и электрофильной атаки образовавшегося галоида на фенотиазиновую систему. При действии HCl на **I** в присутствии фенола *n*-хлорфенол не образуется, в то время, как с HBr выделена смесь **III** и **IV** и *n*-бромфенола, выход 41%, выделен в виде *n*-бромфеноксиуксусной к-ты. Это явление объясняется тем, что Cl_2 быстрее реагирует с гетероциклич. соединением, чем с ароматич., Br_2—примерно с равной скоростью, а J_2 совсем не реагирует. **IV** не галоидируется при непосредственном действии J_2, а **I** с небольшим выходом дает 3-иод-10-этилфенотиазин (**VI**). Восстановлением 3-нитро-10-этилфенотиазин-5-оксида (**VII**) Sn в HCl получен чистый 3-амино-10-этилфенотиазин (**VIII**). При этилировании фенотиазина (**IX**) C_2H_5Br в жидком NH_3 в присутствии $NaNH_2$ выход **IV** достигает 98—99%, однако **I** из фенотиазин-5-оксида (**X**) получается с выходом 7%, а фенотиазин-5-диоксид (**XI**) совсем не реагирует. Данное явление авторы объясняют увеличением кислотности NH-группы от **IX**—**XI**, следствием чего является ослабление нуклеофильного взаимодействия в-в с C_2H_5Br. Из 0,40 *г атома* Na в жидком NH_3 приготовляют $NaNH_2$ (РЖХим, 1955, 11719) прибавляют порциями 0,033 моля **X** и через 2 часа по каплям 0,729 моля C_2H_5Br (30 мин.), перемешивают 8 час., удаляют NH_3 и остаток кипятят с 500 *мл* спирта, охлаждают и получают 86% неизмененного **X**. Из маточного р-ра осаждением водой получают **I**, выход 6,9%, т. пл. 160—162° (из разб. сп. и механическим разделением). 0,050 моля **I** в 25 *мл* 48%-ной HBr и 25 *мл* воды перемешивают 30 мин. и кипятят 1 час, получают **III**, выход 44%, т. пл. 123—124° (из сп. и петр. эф.). Из 0,016 *г-атома* Mg, 0,01 моля **III** в эфире в токе N_2 приготовляют реактив Гриньяра, выливают в смесь абс. эфира с сухой CO_2, после испарения CO_2 гидролизуют разб. HCl, экстрагируют эфиром, извлекают 10%-ной NaOH и подкисляют разб. HCl, получают **V**, выход 39%, т. пл. 198,0—199,5° (из лед. CH_3COOH). 0,082 моля J_2 и 0,082 моля **I** в 100 *мл* $CHCl_3$ кипятят 60 час., промывают р-ром $NaHSO_3$ и упаривают, получают **VI**, выход 1,3 *г*, т. пл. 125—127° (из сп. и петр. эф.). К 0,031 моля **VII**, 0,17 *г-атома* Sn и 60 *мл* воды прибавляют 10 *мл* конц. HCl, через 10 мин. еще две порции, кипятят 20 мин. подщелачивают и экстрагируют эфиром **VIII**, выход 22%, т. пл. 139,5—141,0° (из сп.); ацетильное производное, т. пл. 193,0—193,5° (из разб. сп.). Все т-ры плавл. исправлены. М.Л.

19298. Разделение парсидола. Гензер, Льюис, Макмиллан, Кинг (The resolution of parsidol. Genzer Jerome D., Lewis Mary N., McMillan Freeman H., King John A.), J. Amer. Chem., Soc., 1953, **75**, № 10, 2506—2507 (англ.)

Разделение рацемич. N-(2-диэтиламинопропил)-фенотиазина (парсидола) (**I**) на оптич. антиподы и сравнительное изучение физиологич. активности каждого из них и **I** в виде хлоргидратов и битартратов показало, что из всех изученных препаратов наименее токсичным является *d*-битартрат *d*-изомера (**II**), тогда как никотинолитич. активность (НА) обеих солей *l*-изомера, т. е. его битартрата (**III**) и хлоргидрата (**IV**), превышает почти в два раза НА **II** и хлоргидрата *d*-изомера (**V**). Из водн. р-ра хлоргидрата **I** выделяют **I** путем подщелачивания и извлечения эфиром. Р-р 25 *г* **I** и 12 *г* *d*-винной к-ты в 300 *мл* *н*-C_3H_7OH, приготовленный при 50°, медленно охлаждают, через 1,5 часа отделяют 13 *г* **II**, т. пл. 149—151°, $[\alpha]_D^{25} - 4{,}6°$ (из *н*-C_3H_7OH). Из фильтрата от выделения **II** через 24—36 час. (25—30°) отфильтровывают 12—15 *г* **III**, т. пл. **III**·$2H_2O$ 93—95° (из воды), $[\alpha]_D^{25} + 19°$. Оптически активные основания выделяют NaOH из водн. р-ров **II** и **III** и экстрагируют эфиром; из **II** получают *d*-N-(2-диэтиламинопропил)-фенотиазин (**VI**), $[\alpha]_D^{25}$ +

+16,7°, из III — *l*-изомер (VII), $[\alpha]_D^{25} - 16,7°$. Пропусканием HCl в 5%-ные р-ры VI и VII в эфире получают V, $[\alpha]_D^{25} + 1°$, и IV, $[\alpha]_D^{25} - 1°$, т. пл. 20,—210°, которые снова могут быть превращены в VI и VII, $[\alpha]_D^{25} + 16,7$ и — 16,7°. Е. Г.

19299. Металлирование 2,6-диизопропиланизола и 1,3-диизопропилбензола. Клафф (Metalation of 2,6-diisopropylanisole and 1,3-diiso, rop lbenzene. Claff Chester E., Jr.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3774—3776 (англ.)

Показано, что при металлировании 2,6-диизопропиланизола (I) и 1,3-диизопропилбензола (II) действием амилнатрия (III) в присутствии *трет*-амилата Na. Металл вступает в мета-положение к алкилу, о чем судят по получению после карбо изации соответствующих карбоновых к-т. Металлирование углеводородов протекает легче, чем эфиров. Эфиры и триэтиламин затрудняют металлирование II. Высказано предположение, что затруднения при металлировании I вызваны образованием обладающего пониженной активностью электростатич. комплекса III с атомом кислорода I. 0,56 моля диизопропилфенола (n_D^{25} 1,5103) по каплям добавляют при 15—20° к III, полученному обычным способом из 0,65 моля хлористого амила (IV) и 1,31 *г-атома* Na в гептане, затем при 30—40° добавляют по каплям 0,57 моля метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты, оставляют на ~16 час., разбавляют водой в атмосфере N_2 и получают I, выход 71%, т. кип. 57°/2,5 *мм*, n_D^{25} 1,4913. К 0,026 моля I в 25 *мл* CH_3COOH добавляют 0,030 моля Br_2 в CH_3COOH, нагревают 1 час при 50°, охлаждают, выливают на лед, извлекают CCl_4 и получают 2,37 *мл* 2,6-диизопропил-4-броманизола (V), т. кип. 89—92°/2,5 *мм*, n_D^{25} 1,5221. К 0,0052 моля V и 0,0082 моля Mg в 10 *мл* кипящего эфира добавляют несколько капель эфирного р-ра C_2H_5MgBr, кипятят 2 часа и выливают на твердую CO_2. Подкислением получают 3,5-диизопропил-4-метоксибензойную к-ту (VI), выход 30%, т. пл. 161,9—162,4° (сублимация в вакууме). К III из 0,5 моля IV и 1,0 моля Na в порошке в 500 *мл* гептана медленно добавляют 0,2 моля *трет*-амилового спирта; смесь разбавляют гептаном до 1 000 *мл*. 100 *мл* этого р-ра приливают к 0,025 моля II(т. кип. 201°, n_D^{25} 1,4860), через неделю выливают на CO_2, перегоняют и получают 3,5-диизопропилбензойную к-ту, выход 16,8%, т. кип. 150—160°/2 *мм*, т. пл. 99,8—100,6° (из 50%-ного сп.). Аналогично из 0,025 моля I и 100 *мл* р-ра III получают VI, выход 4,0%. Н. Г.

19300. Взаимодействие ди-*n*-аминофенилртути с фенолами. XI. Котон М. М., Мартынова В. Ф., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 3, 594—598

Меркурированием фенолов ди-*n*-аминофенилртутью (I) получены моно-, ди- и тримеркурированные производные фенолов по р-ции: $n(H_2NC_6H_4)_2Hg + RC_6H_4OH \rightarrow (H_2NC_6H_4Hg)_nC_6H_{4-n}(OH)R + nC_6H_4NH_2$, где n=1,2,3. Р-ции проводили следующим образом. Смесь 0,2 *г* I и 0,2 *г* соответствующего фенола нагревали в запаянных ампулах при 50, 70, 100, 130, 150° в течение 3, 6, 9 час., затем из реакционной смеси удаляли анилин, остаток обрабатывали водн. спиртом (1:1), спиртом на холоду (удаление исходного фенола), кипящим спиртом, C_6H_6, $CHCl_3$ при нагревании. Из спиртово-бензольной вытяжки выделялось мономеркурированное производное; ди- и тримеркурированные производные нерастворимы в органич. р-рителях. 4,6-ди-*n*-аминофенилртуть-2-нитро-1-оксибензол (II) получен из I и *о*-нитрофенола при нагревании 3 часа при 70° выход 0,2 *г*, яркооранжевые кристаллы, не плавятся при 255°. Строение II доказано расщеплением спирт. р-ром HCl на анилин, *о*-нитрофенол и сулему, при иодировании получен 4,6-дииод-2-нитрофенол. 2,6-ди-*n*-аминофенилртуть-4-нитро-1-оксибензол (III) получен из I и *n*-нитрофенола при нагревании 3 часа при 100° или 130°, выход 0,16 *г*, темносиние кристаллы, не плавятся до 280°. Строение III доказано образованием 2,6-дихлор-4-нитрофенола при хлорировании III Cl_2 в эфире. 6-*n*-аминофенилртуть-2,4-динитро-1-оксибензол (IV) получен из I и 2,4-динитрофенола при 100°, выделен из бензольной вытяжки, выход 0,15 *г*, яркооранжевые кристаллы, т. пл. 203—205° (разл.). Строение IV доказано расщеплением спирт. р-ром HCl при —15° на *n*-аминофенилртуть, образованием 6-иод-2,4-динитрофенола при иодировании IV. 3-*n*-аминофенилртуть-2,4,6-тринитро-1-оксибензол получен из I и 2,4,6-тринитрофенола при нагревании 3-часа при 130°, выход 0,14 *г*, оранжевые кристаллы, т. пл. 192—195°. Ди-*n*-аминофенилртуть-1,3-диоксибензол получен из I и резорцина (V) нагреванием 3 часа при 70°, выход димеркурированного продукта 0,63 *г*, светлозеленые кристаллы, т. разл. >200°. Три-*n*-аминофенилртуть-1,3-диоксибензол получен из I и V при нагревании 9 час. при 70°, выход 0,14 *г*, темнозеленые кристаллы, не плавятся до 260°. *n*-аминофенилртуть-4-хлор-1-оксибензол (VI) получен из I и *n*-хлорфенола при нагревании до 70°,3 часа, выделен из спирт. вытяжки, выход 0,1 *г*, светложелтые кристаллы, т. пл. 180—181°, наряду с VI получен нерастворимый в органич. р-рителях 2,3,6-три-*n*-аминофенилртуть-4-хлор-1-оксибензол (VII), выход 0,12 *г*, темнозеленые кристаллы, не плавятся до 260°. Структура VII доказана образованием 2,3,4,6-тетрахлорфенола при хлорировании Cl_2 в эфире. Ди-*n*-аминофенилртуть-2,4-дихлор-1-оксибензол получен из I и 2,4-дихлорфенола при нагревании 70° (также 50, 100, 130°), темнокрасные кристаллы, не плавятся до 260°. 3-*n*-аминофенилртуть-2,4,6-трихлор-1-оксибензол (VIII) получен из I и 2,4,6-трихлорфенола при нагревании (70°) 3 часа, выделен из спирт. вытяжки, зеленые кристаллы, т. пл. 195—197°, наряду с VIII выделен 3,5-ди-*n*-аминофенилртуть-2,4,6-трихлор-1-оксибензол, темносиние кристаллы, не плавятся. Три-*n*-аминофенилртуть-*n*-крезол получен из I и *n*-крезола, белые кристаллы, не плавятся до 260°. Три *n*-аминофенилртуть-1-оксибензол получен из I и фенола при нагревании (70°) 3 часа, выход 0,12 *г*, белые кристаллы, т. пл. 179°. Сообщение X см. РЖХим 1956, 16119 Р. Г.

19301. Получение и свойства тримера N-метиламиноборана. Биссот, Парри (Preparation and properties of trimeric N-methylaminoborane. Bissot T. C., Parry R. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3481—3482 (англ.)

Получен тример N-метиламиноборана (I) и описаны его свойства. Охлажд. жидким N_2 смесь 3 ммолей B_2H_6 и 7 ммолей CH_3NH_2 нагревали в течение 3 час. до 20°, а затем 2 часа на паровой бане. Твердый продукт очищали возгонкой в высоком вакууме; выход I 85%. Строение I подтверждали анализом, определением мол. веса и пиролизом (получали H_2 и 1,3,5-триметилборазол.) Свойства I: *d* 0,90 *г/мл*, легко растворим в ацетоне, жидком NH_3, умеренно в C_6H_6, эфире, $CHCl_3$, нерастворим в CCl_4, петр. эфире и воде. Устойчив при перекристаллизации из CH_3OH и C_2H_5OH и к гидролизу. Приведена таблица межплоскостных расстояний. А. Б.

19302. Получение алюминийалкилов и диалкилалюминийгидридов. Циглер, Геллерт, Цозель, Лемкуль, Пфоль (Herstellung von Aluminiumalkylen und Dialkylaluminiumhydriden. Ziegler K., Gellert H. G., Zosel K., Lehmkuhl W., Pfohl W.), Angew. Chemie, 1953, **67**, № 16, 424 (нем.)

Найдено, что в определенных условиях этилен и его моно-и 1,1-дизамещ. гомологи дают при р-ции с H_2 и Al (т-ра 120°) алюминийтриалкилы (I). Только в случае

ХИМ

1,1-дизамещ. гомологов этилена р-ция идет гладко, в остальных случаях продукты р-ции реагируют с вводимым олефином. Осложнений можно избежать, если вводить а) H_2 и Al и б) олефин на различных ступенях р-ции, при различных т-рах, так как I Al и H_2 при т-ре > 100° образуют диалкилалюминий гидрид (II), а последний при т-ре <100° легко присоединяет олефин и снова дает I. Р-ция также идет гладко, если в смеси имеется избыток II, т. е. если вводить олефин с меньшей скоростью, чем образуется II. Кроме того, I синтезируются по обменной р-ции между легко получаемым алюминийтри-изобутилом и олефинами при нагревании. И. М.

19303. Простой синтез первичных спиртов из олефинов. Циглер, Крупп, Цозель (Eine einfache Synthese primärer Alkohole aus Olefinen. Ziegler K., Krupp F., Zosel K.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 16, 425—426 (нем.)

Олефины с конечной CH_2-группой переводят по ранее описанному методу (см. реф. 19302) алюминийтриалкилы, которые под действием воздуха (иногда целесообразна последующая обработка кислородом) удается гладко перевести в алкоголяты по схеме: $AlR_3+1,5O_2=Al(OR)_3$. Последние при разложении водой дают первичные спирты с выходом до 99%. Предлагаемый способ делает легко доступными высшие первичные спирты жирного ряда с прямой цепью атомов в молекуле, а также такие спирты, как *перв*-терпинол (из лимонена), *перв*-β-пиненгидрат (из β-пинена) и др. Чистый N_2, побочно образующийся при окислении воздухом алюминийалкилов, может быть использован при получении последних в качестве защитного газа (см. вышеприведенную ссылку). Ю. З.

19304. Полная химическая очистка алюминия. Циглер, Геллерт (Eine Möglichkeit zur ausschließlich chemischen Raffination von Aluminium. Ziegler K., Gellert H. G.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 16, 424—425 (нем.)

Изо-$(C_4H_9)_2AlH$ (I) распадается при 250° на Al, изобутилен (II) и H_2. Так как I получают из *изо*-$(C_4H_9)_3Al$ (III), то разложение последнего можно представить обратимой р-цией: $Al+3CH_2=C(CH_3)_2+1,5\ H_2 \rightleftarrows Al[CH_2CH(CH_3)_2]_3$. При 120° под давлением р-ция протекает в сторону образования III, при более высокой т-ре и удалении II и H_2 — в сторону образования Al, что используется для очистки последнего. Н. К.

19305. Реакция таллирования в ароматическом и гетероциклическом ряду. Глушкова В. П., Кочешков К. А., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 4, 615—618

Показано, что при взаимодействии триизобутирата таллия (I) с анизолом (II) и тиофеном (III) образуются соответственно диизобутират *n*-анизилталлия (IV) и диизобутират α-тиенилталлия (V). Этим доказано, что таллирование легче осуществляется таллиевыми солями органич. к-т, чем $TlCl_3$, и продуктом р-ции всегда является $ArTlX_2$. Строение IV доказано превращением его под действием $ClCH_2COOH$ в спирте в бисмонохлорацетат *n*-анизилталлия, т. пл. 175—176° (разл., из сп.), и взаимодействием с $HgCl_2$ в спирте (нагревание 15 мин.), ведущим к *n*-$CH_3OC_6H_4HgCl$, т. пл. 239—240° (из сп.). Кроме того, IV идентичен в-ву, полученному из I и $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2Hg$ (нагревание в $CHCl_3$, выход 65%). Строение V доказано превращением его в бисмонохлорацетат α-тиенилталлия, т. пл. 148—149° (разл.), и взаимодействием с $HgBr_2$, которое ведет к бромистой α-тиенилртути, т. пл. 168° (из ацетона). I получают, нагревая 5 мин. 0,045 моля Tl_2O_3 в 10 *мл* изомасляной к-ты, выход 44%, т. пл. 179—179,5° (из бзл.). IV синтезируют взаимодействием 5 *г* I и 6 *г* II (нагревание 30—40 мин.), выход 44%, т. пл. 195° (из дихлорэтана). V образуется при взаимодействии 9,3 *г* I с 12 *г* III (нагревание 5 мин.), выход 88%, т. пл. 209—210° (разл.; из бзл.). Н. В.

19306. Аминирование хлорметилсилоксанов. Джордж, Эллиотт (Amination of chloromethylsiloxanes. George P. D., Elliott J. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3493—3498 (англ.)

Изучено аминирование хлорметилпентаметилдисилоксана RCl (I, R везде $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2CH_2$), хлорметилгептаметилциклотетрасилоксана R′Cl (II, R′ везде $OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)CH_2$) (кольцо) и хлорметилтриметилсилана R″Cl (III, R″ везде $(CH_3)_3SiCH_2$). Изучены физ. свойства и сняты ИК-спектры для RNH_2 (IV), R_2NH (V), $RN(C_2H_5)_2$, $R'N(CH_3)_2$ (VI), $R'N(C_2H_5)_2$ (VII), $R'NHC_4H_9$ (VIII), $R'NHC_6H_5$ (IX), $R'N(CH_3)C_6H_5$ (X), $C_4H_9N[CH_2Si(CH_3)_2]_2O$ (XI), $R''NHC_4H_9$ (XII), $R''N(C_2H_5)_2$ (XIII), $R''N(CH_2)_5$ (XIV), $R''NHC_6H_5$ (XV), $R''NH_2$ (XVI) и R''_2NH (XVII). В автоклав с стеклянным вкладышем помещают 2,46 моля I и 122 моля жидкого NH_3 и нагревают 10 час. при 75° и 21 *ат*, выход IV 54—56%, т. кип. 51°/18 *мм*, т. пл. —70,8°, n_D^{20} 1,4108, d^{20} 0,846, коэфф. вязкости $\eta_{56°}$ 1,147 *сст*, $\eta_{117°}$ 0,596 *сст*, выход V 15—22%, т. кип. 127°/18 *мм*, n_D^{20} 1,4161, d^{20} 0,852, $\eta_{56°}$ 1,88 *сст*, $\eta_{117°}$ 0,92 *сст*. При 20° аминирование I заканчивается за 50 час. Из 0,15 моля II и 300 *мл* $(CH_3)_2NH$ (автоклав, 20°, 60 час.) получают VI, выход 34%, т. кип. 92—94°/9 *мм*, n_D^{20} 1,4131—1,4132. Через 2—3 месяца образуется тример VI, n_D^{20} 1,4209. При кипячении 64 часа 144 моля II, 4,32 моля $(C_2H_5)_2NH$ и 800 *мл* изооктана получают VII, выход 60%, т. кип. 80—100°/1,5 *мм*, n_D^{20} 1,4180—1,4182, при стоянии n_D^{20} 1,423. Тример VII, n_D^{20} 1,4249, d^{20} 0,971, $\eta_{56°}$ 119 *сст*, $\eta_{117°}$ 26,6 *сст*. Аналогичным путем из II и *н*-$C_4H_9NH_2$ получают VIII, выход 36%, т. кип. 75—94°/0,5 *мм*, n_D^{20} 1,4195—1,4196; полимер, VIII, d^{20} 0,971, n_D^{20} 1,4241, $\eta_{56°}$ 584 *сст*, $\eta_{117°}$ 117 *сст*. При кипячении 70 час. 1 моля II, 2,3 моля анилина и 500 *мл* толуола получают IX, выход 57%, т. кип. 122—127°/0,5 *мм*, n_D^{20} 1,4698—1,4706, d^{20} 1,042, $\eta_{56°}$ 7,59 *сст*, $\eta_{117°}$ 2,14 *сст*. Продукт не полимеризуется при стоянии. Из 1 моля II, 2,2 моля $C_6H_5NHCH_3$ и 500 *мл* толуола (кипячение 90 час.) получают X, выход 53%, т. кип. 126—136°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4741—1,4743. При стоянии несколько недель вязкость увеличивается, n_D^{20} 1,4760, d^{20} 1,040, $\eta_{56°}$ 87,0 *сст*, $\eta_{117°}$ 21,8 *сст*. При добавлении по каплям 0,58 моля *н*-$C_4H_9NH_2$ к 0,19 моля $ClCH_2Si(CH_3)_2Cl$ в 100 *мл* толуола (кипячение 10 час.) получают XI, выход 12%, т. кип. 98°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4360. Из III при р-ции с аминами получают: XII, т. кип. 165°, 90°/62 *мм*, n_D^{20} 1,4238, XIII, т. кип. 145—150°, n_D^{20} 1,4231; XIV, т. кип. 59°/9 *мм*, n_D^{20} 1,4519, XV, т. кип. 119°/12 *мм*, n_D^{20} 1,5241, XVI, т. кип. 94°, n_D^{20} 1,4170, XVII, т. кип. 87°/50 *мм*, n_D^{20} 1,4252. VI, VII, VIII и X при стоянии в 1%-ном циклогексановом р-ре деполимеризуются. ИК-спектры $R''NH_2$, $NH_2CH_2SiCH_3(OC_2H_5)_2$ и IV имеют полосы поглощения 1,9 и 6,3 μ (NH_2-группа), вторичные аминометилкремневые соединения имеют полосу 3,0 μ (NH-группа). Все соединения имеют также сильные полосы поглощения 3,5—3,6μ, характерные для валентных колебаний CH_2-группы между Si и N. С. И.

19307. Об *о*-галоидзамещенных соединениях бензилолова. Бер, Цохе (Über *o*-halogensubstituierte

ХИМ

Benzylzinnverbindungen. Bähr Gerhard, Zoche Günter), Chem. Ber., 1955, **88**, № 9, 1450—1454 (нем.)

При взаимодействии безводн. $SnBr_4$ с *о*-$XC_6H_4CH_2$-MgY (X=H, F, Cl, Br,; Y=Cl, Br) получаются (*о*-$XC_6H_4CH_2)_4Sn$ (**I** X=Cl; **II** X=Br). Авторы считают, что при этом в качестве промежуточных и побочных продуктов р-ции образуются (*о*-$XC_6H_4CH_2)SnBr_3$, (*о*-$XC_6H_4CH_2)_2SnBr_2$ и (*о*-$XC_6H_4CH_2)_3SnBr$ (**III**). Наличие в-в типа **III** доказано превращением их обработкой KOH и устойчивые и хорошо идентифицирующиеся окиси [(*о*-$XC_6H_4CH_2)_3Sn]_2O$ (**IV** X=Br; **V** X=Cl; **VI** X=F; **VII** X=H) и соответствующие гидроокиси (*о*-$XC_6H_4CH_2)_3SnOH$ (**VIII** X=Br; **IX** X=Cl; **X** X=F; **XI** X=H). Под микроскопом ясно виден по изменению кристаллич. формы переход **XI** в **VII** при 106°. После кристаллизации **VI** из водн. спирта совместо обнаружены кристаллич. формы **VI** и **X**, в то время как в аналогичных условиях **IV** и **V** выпадают неизмененными, а **VII** полностью переходит в **XI**. К р-ру 21,8 *г* $SnBr_4$ в 50 *мл* эфира (охлаждение льдом) добавляют в течение 10 мин. реактив Гриньяра (из 50 *г* *о*-бромбензилбромида и 5,5 *г* Mg в 150—200 *мл* эф.), р-ритель отгоняют, остаток нагревают 1 час на водяной бане, добавляют эфир и разлагают водой и р-ром HCl (1: 1), эфирный слой обрабатывают 30%-ным KOH (100 *мл*) и выкристаллизовавшийся **IV** экстрагируют ацетоном (**II** остается в р-ре), выход 35%, т. пл. 158—159°. Аналогично получают **V** (из 20 *г* *о*-хлорбензилбромида, 3 *г* Mg и 14,2 *г* $SnBr_4$), выход 31%, т. пл. 133,5° (из ацетона). Эфирный р-р от получения **V** промывают водой и обрабатывают водн. р-ром KF; после упаривания эфира в остатке находится **I** в виде сиропа, который через несколько недель закристаллизовывается, выход 20%, т. пл. 96,5° (из бзл.-CH_3OH). **VI** получают аналогично **IV** из 40 *г* *о*-фторбензилбромида, 5,5 *г* Mg и 30,5 *г* $SnBr_4$ выход 25%, т. пл. 113° (из ацетона). Из 50 *г* бензилхлорида 10.5 *г* Mg и 56 *г* $SnBr_4$ аналогично **IV** получают **VII**. выход 30%, т. пл. 120° (из ацетона). Растворяют 3 *г* **VII** в 150 *мл* кипящего этанола, добавляют воды до начала выпадения осадка и охлаждают, выделяется **XI** выход почти колич.. т. разл. 102° (отщепление H_2O). При действии эфирного р-ра HCl на **V** с последующим добавлением F получают труднорастворимый (*о*-$ClC_6H_4CH_2)_3SnF$. т. пл. 242°. Аналогично из **VII** получают $(C_6H_5CH_2)_3$-SnF, т. пл. 186—187°. С. Ц.

19308. Новый способ получения тетраэтилсвинца. **Циглер, Лемкуль,** (Ein neues Verfahren zur Herstellung von Bleitetraäthyl. Ziegler K. Lehmkuhl H.) Angew. Chemie 1955, **67**, № 16, 424 (нем.)

Предлагаемый способ получения $(C_2H_5)_4Pb$ (**I**) основан на применении Pb-анода в ранее описанном процессе электролиза (Hein F. Angew. Chemie, 1938, **51**, 503). Труднорастворимый в электролите **I** собирается внизу рабочего объема и может быть легко отделен. Выход **I** колич.; на 1 *кг* его необходимо 665 *г* Pb при нескольких *квт-ч*. Выделяющийся на катоде Al превращают действием C_2H_4 и H_2 опять в $(C_2H_5)_3Al$. При соблюдении особых мер возможно комбинирование получали **I** с рафинированием Al. Ю. З.

19309. Соединения диарил-*бис*-(циклопентадиенил)-титана. **Суммерс, Юлот, Холмс** (Diaryl *bis*-(cyclopentadienyl)-titanium compounds. Summers Lawrence, Uloth Robert H., Holmes Ann), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3604—3606 (англ.)

Исходный дихлорид *бис*-(циклопентадиенил)-титана (**I**) получали р-цией циклопентадиениллития (из 1,16 моля *н*-C_4H_9Li в петр. эф. и C_5H_6 в ксилоле), с 0,73 моля $TiCl_4$ в ксилоле. Через 5 час. петр. эфир отгоняли, смесь оставляли (14 час. 60°), охлаждали, осадок экстрагировали $CHCl_3$. **I** выделен из экстракта и из фильтрата, выход 71% (по $TiCl_4$), т. пл. 289—291°, т. возг. 190°/2 *мм*. Для синтеза дифенил-*бис*-(циклопентадиенил)-титана (**II**) 0,12 моля C_6H_5Li в эфире приливали в течение 3 час к 0,06 моля **I** в эфире. Через 1 час осадок отфильтровывали, промывали CH_2Cl_2, р-р присоединяли к фильтрату и смесь упаривали, выход 50—81%, т. пл. 146—148° (разл; из CH_2Cl_2). Аналогично получали *п*-толил-*бис*-(циклопентадиенил)-титан (**III**). Для выделения продукта смесь фильтрата и CH_2Cl_2 р-ра промывали водой и осаждали **III** петр. эфиром, р-р выпаривали и также получали **III**, выход 61—77%. Переосаждали из CH_2Cl_2. Ди-*м*-толил-*бис*-(циклопентадиенил)-титан получали аналогично **II**. выход 87%, и аналогично **III**, выход 58%, т. пл. ~135—140° (разл.). Ди-*п*-диметиламинофенил-*бис*-(циклопентадиенил)-титан (**IV**) синтезировали аналогично **II**, с той разницей, что **IV** выделяли только из осадка, выход 35%. Попытки синтеза ди-*о*-толил-*бис*-(циклопентадиенил)-титана и ди-α-нафтил-*бис*-(циклопентадиенил)-титана были безуспешны. А. Б.

19310. О действии галоидоводородов на связь P—N некоторых производных амидофосфорной кислоты. **Скровачевская, Масталеж** (O działaniu chlorowcowodorów na wiazanie P—N niektórych amidów pochodnych kwasu fosforowego. Skrowaczewska Zofia, Mastalerz Przemysław) Roczn. chem. 1955 **29**, № 2—3, 415—430 (польск.; рез. русс., англ.)

Изучалось действие галоидоводородов на соединения общей ф-лы $R'R''NPO(OR''')_2$ в безводн. среде. Установлено что ход р-ции с разрывом P—N связи и образованием соединений общей ф-лы $R'R''NH \cdot HX$ и $XPO(OR''')_2$ зависит от характера R′ R″ и R‴; выход продуктов р-ции уменьшается в порядке: для R′ и R″—$CH_3 > C_2H_5 > C_6H_5 > H$; для R‴—$C_2H_5 > C_6H_5 > Cl$ (Cl вместо OR‴ затрудняет разрыв связи). Наиболее активно реагирует HBr затем HCl. При действии HJ ожидаемые продукты р-ции не образуются, что объясняется сильными восстановительными свойствами HJ и непрочностью в-в с P — J-связью. HF при 20—100° и обычном давлении в р-цию не вступает. Предложен следующий механизм р-ции: $R'R''NPO(OR''')_2$ (**I—VIII**) $+ HX \rightleftarrows [R'R''N^{+}:H - PO(OR''')_2]X^{-} \rightleftarrows R'R''NH + XPO(OR''')_2$ (**XVI**, **XVII**); $R'R''NH + HX = R'R''NH \cdot HX$ (**IX—XV**). где **I** $R' = R'' = CH_3$, $R''' = C_2H_5$; **II** $R' = R'' = R''' = C_2H_5$; **III** $R' = CH_3$, $R'' = C_6H_5$, $R''' = C_2H_5$; **IV** $R' = R'' = CH_3$; $R''' = C_6H_5$; **V** $R' = R'' = C_2H_5$, $R''' = C_6H_5$; **VI** $R' = CH_3$, $R'' = R''' = C_6H_5$; **VII** $R' = R'' = H$, $R''' = C_6H_5$; **VIII** $R' = H$, $R'' = C_6H_5$ $R''' = C_2H_5$; **IX** $R' = R'' = CH_3$, X=Cl; **X** $R' = R'' = C_2H_5$, X=Cl; **XI** $R' = CH_3$, $R'' = C_6H_5$. X=Cl; **XII** $R' = R'' = CH_3$, X=Br; **XIII** $R' = R'' = C_2H_5$, X=Br; **XIV** $R' = CH_3$, $R'' = C_6H_5$, X=Br; **XV** $R' = R'' = CH_3$, X=J; **XVI** $R''' = C_2H_5$, X=Cl; **XVII** $R''' = C_6H_5$. X=Br. Смесь 0,1 моля **I** и 0,19 моля сухого HCl оставляют на сутки при ~20°, добавляют 50 *мл* C_6H_6, выделяется **IX**, выход 98%, из фильтрата отгоняют **XVI**, выход 87%, т. кип. 86°/16 *мм*. Р-р 0,024 моля **II** в 30 *мл* C_6H_6 насыщают 0,055 моля HCl, через день добавляют 50 *мл* бензина: в осадке **X**, выход 80%, к фильтрату добавляют 0,054 моля $C_6H_5NH_2$, через 3 часа фильтруют, упаривают, промывают 5%-ной HCl, выход **VIII 73%**, т. пл. 94—95°. Далее приведены: кол-во молей исходного в-ва, кол-во C_6H_6 в *мл*, кол-во HCl в молях, кол-во бензина в *мл*, соединение типа $R'R''$-$NH \cdot HCl$ и его выход в %, соединение фосфора и его выход в %: 0,02, **III**, 20, 0,066 (через день отгоняют часть C_6H_6 и избыток HCl), —, —, **XI**, 87, **VIII**, 76; 0,022, **IV**, 25, 0,05 (отгонка), —, **IX**, 89 (к фильтрату добавляют 10 *мл* конц. NH_4OH), **VII**, 75 (т. пл. 148—149°); 0,017, **V**, без р-рителя, 0,03 (через день добавляют 20 *мл* C_6H_6, затем отгоняют 10 *мл*), —, **X**, 22 (фильтрат упа-

ривают, добавляют 10 *мл* бензина, отфильтровывают непрореагировавший **V** и добавляют 10 *мл* конц. NH_4OH), **VII**, 21; 0,02, **V**, без р-рителя, 0,055 (при 80°), 20, **X**, 68 (фильтрат обрабатывают как выше), **VII**, 68; 0,01, **VI**, 20, 0,022 (отгоняют ~10 *мл* р-рителя), ~10, **XI**, 36 (добавляют NH_4OH), **VII**, 30; из **VI** без р-рителя получают **XI** с выходом 42% и **VII** с выходом 40%. К р-ру 0,05 моля $(CH_3)_2NPO(OC_6H_5)OH$ в 60 *мл* $CHCl_3$ добавляют 0,1 моля HCl, через 12 час. отгоняют $CHCl_3$ (вакуум), добавляют 30 *мл* конц. NH_4OH, получают фенилдиамидофосфат, выход 62%, т. пл. 184—186° (из сп.). В р-р 7 *г* $[(CH_3)_2N]_2POF$ в 25 *мл* C_6H_6 вводят 0,19 моля HCl, через день отбирают фракцию до 80°, медленно добавляют к ней 0,16 моля $C_6H_5NH_2$, фильтруют, осадок промывают водой, выход $FPO(NHC_6H_5)_2$ 82%, т. пл. 142—144°. **V** в C_6H_6, $C_6H_5NHPO(OC_6H_5)_2$ (**XVIII**) в $CHCl_3$ или без р-рителя (20—120°), **VII** в CH_2Cl_2, а также $(C_2H_5)_2NPOCl_2$, *н*-$C_4H_9NHPOCl_2$, $(C_6H_5)CH_3NPOCl_2$ и $C_6H_5NHPOCl_2$, без р-рителя при ~20° в р-цию не вступают. Р-р 55,4 *г* **IV** в 1 *л* C_6H_6 насыщают 32,4 *г* HBr, через день отфильтровывают **XII**, выход 95%; из фильтрата выделяют перегонкой 52 *г* **XVII**, т. кип. 180—182°/4 *мм*. В р-р 0,01 моля **V** в 20 *мл* C_6H_6 вводят 0,04 моля HBr, отгоняют избыток HBr (вакуум), добавляют C_6H_6, отфильтровывают **XIII**, выход 19%. Из фильтрата после добавления 1,5 *мл* $C_6H_5NH_2$ получают **XVIII**, выход 9%. Аналогично из 0,02 моля **VI** в 25 *мл* C_6H_6 и 0,06 моля HBr получают **XIV**, выход 79%, и **XVIII**, выход 58%. К 0,62 моля $(CH_3)_2NPOCl_2$ (**XIX**) добавляют при охлаждении водой 1,27 моля HBr, через день отфильтровывают **XII**, выход 61%, из фильтрата отгоняют при 110—170° дымящую на воздухе жидкость, выход на $POCl_2Br$ 91%. **VII** и **XVIII** в $CHCl_3$ в р-цию с HBr не вступают. К р-ру 0,1 моля **IV** в 75 *мл* C_6H_6 добавляют 0,2 моля HJ, через день отфильтровывают **XV**, выход 58%, из фильтрата после добавления 30 *мл* C_6H_6 выделяют 4 *г* $(CH_3)_2NH \cdot HJ \cdot J_2$ (**XX**). К р-ру 0,032 моля **IV** и 0,042 моля фенола в 50 *мл* C_6H_6 добавляют при 40° 0,04 моля HJ, охлаждают, добавляют 10%-ную HCl, кипятят 2 часа, бензольный слой промывают водой, 5%-ным NaOH и водой, отгоняют C_6H_6, получают $OP(OC_6H_5)_3$, выход 6,6%. При действии HJ на **XIX** или $(CH_3)_2NPOF_2$ (**XXI**) получают смесь **XV** и **XX**. К 0,5 моля **XIX** постепенно добавляют (100°) 0,34 моля SbF_3, перемешивают еще 3 часа при 100°, выход **XXI** 60%, т. кип. 55°/50 *мм* (ср. B.I.O.S., Final Reporf, 714). А. Т.

19311. О получении этиленгликолевых, α-алкоксипропиленгликолевых и пирокатехиновых эфиров фенилмышьяковистой и *п*-толилмышьяковистой кислот. Камай Гильм, Чадаева Н. А., Изв. Казан. фил. АН СССР, сер. хим. н., 1955, № 2, 19—24

Взаимодействием $C_6H_5AsCl_2$ (**I**) в присутствии пиридина (**II**) с этиленгликолем (**III**), α-метоксипропиленгликолем (**IV**), α-этоксипропиленгликолем (**V**), α-*н*-бутоксипропиленгликолем (**VI**), триметиленгликолем (**VII**), диэтиленгликолем (**VIII**) и пирокатехином (**IX**) получены соответственно этиленгликолевый (**X**), α-метоксипропиленгликолевый (**XI**), α-этоксипропиленгликолевый (**XII**), α-бутоксипропиленгликолевый (**XIII**), триметиленгликолевый (**XIV**), диэтиленгликолевый (**XV**) и пирокатехиновый (**XVI**) циклич. эфиры фенилмышьяковистой к-ты. Взаимодействием *п*-толилдихлорарсина (**XVII**) в присутствии **II** с **III**, **IV**, **V**, **VI** и **IX** получены соответственно этиленгликолевый (**XVIII**), α-метоксипропиленгликолевый (**XIX**), α-этоксипропиленгликолевый (**XX**), α-бутоксипропиленгликолевый (**XXI**) и пирокатехиновый (**XXII**) циклич. эфиры *п*-толилмышьяковистой к-ты. Найдено, что при взаимодействии с водой (кипячение 30 мин.) полученные эфиры образуют окиси арсинов и гликоли. Показано, что в отсутствие **II** взаимодействие **I** с **IX** (250°, 3 часа) приводит к хлорангидриду пирокатехинмышьяковистой к-ты, т. пл. 131—135°. Из 6,2 *г* **III**, 15,8 *г* **II** и 22,3 *г* **I** в 30 *мл* абс. эфира (все р-ции проведены в эф.) (кипячение 1 час) получают **X**, выход 56,6%, т. кип. 122—123°/10 *мм*, d_0^{20} 1,5279, n_D^{20} 1,5961. Из 10,6 *г* **IV**, 15,8 *г* **II** и 22,3 *г* **I** получают 22,1 *г* **XI**, т. кип. 151—152°/12 *мм*, d_0^0 1,4707, d_0^{20} 1,4373, n_D^{20} 1,5720. Из 10,8 *г* **V**, 14,1 *г* **II** и 20 *г* **I** получают 15,8 *г* **XII**, т. кип. 158—159°/11 *мм*, d_0^0 1,3807, d_0^{20} 1,3584, n_D^{20} 1,5540. Из 12 *г* **VI**, 12,8 *г* **II** и 18 *г* **I** получают 12,7 *г* **XIII**, т. кип. 175—176°/10 *мм*, d_0^0 1,3001, d_0^{20} 1,2795, n_D^{20} 1,5369. Из 7,6 *г* **VII**, 15,8 *г* **II** и 23 *г* **I** получают 14 *г* **XIV**, т. кип. 135—136°/12 *мм*, d_0^0 1,4805, d_0^{20} 1,4618, n_D^{20} 1,5980. Из 8,8 *г* **VIII**, 13,01 *г* **II** и 18,5 *г* **I** получают 10,7 *г* **XV**, т. кип. 170—172°/12 *мм*, d_0^0 1,4822, d_0^{20} 1,4591, n_D^{20} 1,5841. Из 6,2 *г* **III**, 15,8 *г* **II** и 23,7 *г* **XVII** получают 10,3 *г* **XVIII**, т. кип. 138—140°/10 *мм*, т. пл. 134°. Из 11 *г* **IV**, 15,8 *г* **II** и 23,7 *г* **XVII** получают 13 *г* **XIX**, т. кип. 164—165°/11 *мм*, d_0^0 1,3941, d_0^{20} 1,3717, n_D^{20} 1,5621. Из 13 *г* **V**, 15,8 *г* **II** и 23,7 *г* **XVII** получают 14,7 *г* **XX**, т. кип. 169—170°/9 *мм*, d_0^0 1,3439, d_0^{20} 1,3237, n_D^{20} 1,5505. Из 10 *г* **VI**, 10,7 *г* **II** и 15,8 *г* **XVII** получают 13 *г* **XXI**, т. кип. 190—191°/10 *мм*, d_0^0 1,2671, d_0^{20} 1,2483, n_D^{20} 1,5357. Из 13 *г* **IX**, 24 *г* **I** и 16,6 *г* **II** получают **XVI**, т. кип. 179—181°/10 *мм*, т. пл. 85—86°. Из 12,5 *г* **IX**, 23,7 *г* **XVII** и 15,8 *г* **II** получают **XXII**, т. кип. 185—186°/9 *мм*, т. пл. 106—107°. Н. В.

19312. Реакции перфторпропионовой кислоты и тетрафторэтилена с фениллитием в кипящем эфире. Мак-Грат, Левин (The reactions of perfluoropropionic acid and tetrafluoroethylene with phenyllithium in refluxing ether. McGrath Thomas F., Levine Robert), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4168—4169 (англ.)

В результате р-ции между 0,9 моля C_6H_5Li (**I**) в 900 *мл* эфира и 0,3 моля C_3F_7COOH (**II**) в 150 *мл* эфира с последующей обработкой реакционной массы конц. HCl и перегонкой эфирного р-ра получены: $(C_6H_5)_2CO$, выход 52%, $C_6H_5CF=CFC_6H_5$ (**III**), выход 37%, т. кип. 120—123°/2 *мм*, т. пл. 73,8—74,2° (из петр. эф.), и $(C_6H_5)_2C=CF(C_6H_5)$ (**IV**), выход 6%, т. кип. 150—155°/2 *мм*, т. пл. 103,6—104,2° (из петр. эф.). Образование указанных в-в протекает по схеме:

$$\mathbf{I}+\mathbf{II} \rightarrow C_2F_5COOLi \xrightarrow[-CO_2]{} C_2F_5Li \xrightarrow[-LiF]{} C_2F_4; \quad \mathbf{I}+CO_2 \rightarrow (C_6H_5)_2CO; \quad C_2F_4+\mathbf{I} \rightarrow [C_6H_5CF_2-CF_2Li] \xrightarrow[-LiF]{} [C_6H_5CF=CF_2] \xrightarrow[-LiF]{+\mathbf{I}} \mathbf{III} \xrightarrow[-LiF]{+\mathbf{I}} \mathbf{IV}.$$

Справедливость приведенного механизма подтверждена тем, что при взаимодействии в аналогичных условиях **I** и C_2F_4 были получены **III**, выход 55%, и **IV**, выход 13%. Строение **III** было подтверждено окислением его в C_6H_5COOH, выход 37%. Р. С.

19313. Некоторые фторпроизводные уретана. Оливерио, Савицкий (Some fluorine derivatives of urethan. Oliverio Vincent T., Sawicki Eugene), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 3, 363—367 (англ.)

С целью изучения лечебных противораковых свойств синтезирован ряд моно-, ди- и трифторпроизводных уретана (этилового эфира карбаминовой к-ты) типа $RCH_2OC(O)R'$ (**I**) и $[RCH_2OC(O)NH]_2R'$ (**II**). Все со-

XUM

единения были получены следующими четырьмя общими методами: **а**) по р-ции изоцианатов со спиртами; **б**) взаимодействием хлоркарбонатов с аминами; **в**) при взаимодействии хлорангидридов N, N-диалкилзамещ. карбаминовой к-ты со спиртами; **г**) взаимодействием альдегидов с трифторуретаном. Получены следующие **I** (перечисляются R и R′, метод получения, выход в %, т. кип. в °С / *мм*, т. пл. в °С): CH_2F, *о*-$C_6H_4(NO_2)NH$, **а**, 64, —, 65—66; CH_2F, *м*-$C_6H_4(NO_2)NH$, **а**, 51, —, 88—89; CH_2F, *п*-$C_6H_4(NO_2)NH$, **а**, 14, —, 137—139; CH_2F, *п*-$C_6H_4(C_2H_5O)NH$, **а**, 62, —, 91,5—92,5; CH_2F, 1-$C_{10}H_7NH$, **а**, 60, —, 130—130,5; CH_2F, *п*-$C_6H_4(C_6H_5)NH$, **а**, 73, —, 148; CH_2F, *п*-$C_6H_4(F)NH$, **б**, 93, —, 74—75; CH_2F и $(CH_3)_2N$ (**III**), **в**, 76, 75—80/5, —; CH_2F, $(C_2H_5)_2N$, **в**, 69, 96/23, —; CH_2Cl, *п*-$C_6H_4(F)NH$, **б**, 75, —, 74,5; CH_3 и *м*-$C_6H_4(F)NH$ (**IV**), **б**, 86, —, 38,5—39; CH_3 и *п*-$C_6H_4(F)$—NH, (**V**), **б**, 92, —, 55,56; CHF_2, C_6H_5NH, **а**, 38, —, 41—42; CHF_2, *п*-$C_6H_4(OC_2H_5)NH$, **а**, 52, —, 95—96; CHF_2, 1-$C_{10}H_7NH$, **а**, 17, —, 103; CHF_2, 2-$C_{10}H_7NH$, **а**, 40, —, 91—92; CF_3, C_2H_5NH, **а**, 71, 90—91/37, 25—26; CF_3, *м*-$C_6H_4(NO_2)NH$, **а**, 69, —, 92—93; CF_3, *п*-$C_6H_4(NO_2)NH$, **а**, 48, —, 131—131,5; CF_3, C_6H_5NH, **а**, 92, —, 70; CF_3 и *п*-$C_6H_4(OC_2H_5)NH$ (**VI**), **а**, 52, —, 112; CF_3, 1-$C_{10}H_7NH$, **а**, 71, —, 109; CF_3, 2-$C_{10}H_7NH$, **а**, 80, —, 114,5; CF_3, *п*-$C_6H_4(C_6H_5)NH$, **а**, 44, —, 168; CF_3, *о*-$CH_3 = C_6H_4N =$ $= NC_6H_3$-CH_3-*о*-NH-*п*, **б**, 80, —, 143; CF_3 и NH_2 (**VII**), **б**, 100, 172—174/760, —; CF_3, $(CH_3)_2N$, **в**, 42, 58/20, —; CF_3, $(C_2H_5)_2N$, **в**, 50, 65—68/66, —. Кроме того, были приготовлены тиопроизводные, аналогичные по строению **IV** и **V** [вместо карбонильного «O» — «S» — соответственно (**IVa**) и (**Va**)] **IVa**, **б**, 85, —, 41—42; **Va**, **б**, 70, —, 69—70. Получены следующие **II**: CH_2F, *м*-C_6H_4, **б**, 77, —, 114—115; CF_3 и CH_3CH (**VIII**), **г**, 83, —, 168; CF_3, CH_3CH_2CH, **г**, 86, —, 156; CF_3, *п*-C_6H_5CH, **г**, 88, —, 208. Синтезы **III**, **IV**, **VII** и **VIII** описаны подробно. Кипячением (1 час) 0,695 моля ангидрида β, β, β-трифторуксусной к-ты с 1,39 моля $C_6H_5CH_2OH$ получают бензил-β, β, β-трифторацетат (**IX**), выход 88%, т. кип. 178—179°. 0,735 моля **IX** восстанавливают в токе N_2 с помощью 0,884 моля $LiAlH_4$ (1 час перемешивания) в β, β, β-трифторэтанол (**X**), выход 64%, т. кип. 74—75°. Полученный **X** обрабатывают 5 молями $COCl_2$ при 0 + 5° и оставляют стоять (10—12 час., ~20°); неочищ. продукт после удаления избыточного $COCl_2$ растворяют в эфире и насыщают сухим NH_3, разгонкой выделяют **VII**. К 0,05 моля *п*-этоксифенилизоцианата прибавляют 0,05 моля **X** и незначительное кол-во триэтиламина (катализатор), смесь несколько минут кипятят, при охлаждении выкристаллизовывается **VI**. К р-ру 0,027 моля 3-аминофторбензола в 20 *мл* пиридина добавляют по каплям 0,028 моля этилового эфира хлоругольной к-ты, смесь выливают в холодную разб. H_2SO_4, в осадок выпадает **IV**, который отделяют и после промывки водой перекристаллизовывают из гексана. Смесь 0,078 моля β-фторэтанола и 0,078 моля хлорангидрида N, N-диметилкарбаминовой к-ты кипятят в течение 45 мин., разгонкой выделяют **III**. Р-р 0,002 моля ацетальдегида и 0,004 моля β, β, β-трифторуретана обрабатывают осторожно конц. HCl, из смеси после стояния (10—12 час.) выделяют кристаллы **VIII**. О. Н.

19314. Гетероциклические фторсодержащие соединения. Часть II. Bz-монофториндолы. Аллен, Брантон, Сушицкий (Heterocyclic fluorine compounds. Part II. Bz-monofluoroindoles. Allen F. L., Brunton J. C., Suschitzky H.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1283—1286 (англ.)

Описано получение и некоторые свойства монофторзамещ. индола и их производных. Исходные в-ва — монофторпроизводные фенилгидразона этилового эфира пировиноградной к-ты были получены либо взаимодействием этилового эфира пировиноградной к-ты и монофторпроизводных фенилгидразина, либо р-ций *о*-, *м*- или *п*-фтордиазохлоридов с этиловым эфиром ацетоуксусной к-ты с последующей обработкой реакционной массы водой *о*-$FC_6H_4NHN = C(CH_3)COOC_2H_5$ (**I**), выход 38%, т. пл. 113—114° (из хлф.-лигр.); *м*-изомер (**II**), выход 55%, т. пл. 103° (из CH_3OH), *п*-изомер (**III**), выход 37%, т. пл. 90—91° (из водн. сп.). Циклизация полученных соединений осуществлялась путем нагревания их в течение 5—15 мин. в смеси конц. H_2SO_4 и CH_3COOH (**IV** R=7-F, R′=$COOC_2H_5$; **V** R=4-F; R′=$COOC_2H_5$; **VI** R=6-F, R′=$COOC_2H_5$; **VII** R=5-F, R′=$COOC_2H_5$; **VIII** R=7-F, R′=COOH, **IX** R=4-F, R′=COOH; **X** R=6-F, R′=COOH; **XI** R=5-F, R′=COOH; **XII** R=7-F, R′=H; **XIII** R=4-F, R′=H; **XIV** R=6-F, R′=H; **XV** R=5-F, R′=H). Из **I** был получен (**IV**), выход 50%, т. пл. 140° (из сп.). УФ-спектр: λ 240 (ε 12,000), λ 252 (ε 27,000), λ 286 (ε 17,500); из **II** получена трудно разделимая смесь (**V**), т. пл. 121°, λ 232 (ε 29,000), λ 287 (ε 17,000) и (**VI**), т. пл. 143° (их хлф.- петр. эф.), λ 217 (ε 22,000), λ 299 (ε 18,000); из **III** был получен (**VII**), выход 65%, т. пл. 148° (из сп.), λ 218 (ε 22,000), λ 291 (ε 19,500). Омылением полученных эфиров были выделены соответствующие к-ты: из **IV** была получена (**VIII**), выход 75%, т. пл. 198° (разл.); из **V** получена (**IX**), т. пл. 219—220° (разл., из водн. сп.); из **VI** получена (**X**), выход 91%, т. пл. 246° (разл., из водн. сп.) и из **VII** получена (**XI**), выход 81%, т. пл. 248—249° (из водн. сп.). При взаимодействии 4-фтор-2-нитротолуола с этилоксалатом в эфир. р-ре в присутствии C_2H_5OK с последующим подкислением реакционной массы получен этиловый эфир 4-фтор-2-нитрофенилпировиноградной к-ты, т. пл. 54°. Восстановлением последнего водн. р-ром $FeSO_4$ были получены **X** и **VI**, выход 22%. В аналогичных условиях из 2-фтор-6-нитротолуола была получена **IX**, выход 37%. При обработке Ag-соли **IX** C_2H_5OJ получен **V**, выход 38% а также 3-этил-4-фториндолкарбоновая-2 к-та, т. пл. 205° (из сп.), λ 231 (ε 33,000), λ 288 (ε 13,000). При нагревании к-т **VIII** — **XI** в течение 5—10 мин. выше т-ры плавления проведено декарбоксилирование и получены: (**XII**), выход 48%, т. пл. 61—62° (из водн. сп.), λ 214 (ε 30,000), λ 262 (ε 4300), λ 285 (ε 200); пикрат, т. пл. 154—155° (из бзл.); (**XIII**), выход 80%, т. пл. 30° (из лигр.), λ 216 (ε 42,000), λ 265 (ε 5600), λ 284,5 (ε 2000); пикрат, т. пл. 164—166° (из бзл.), *симм*-$C_6H_3(NO_2)_3$-производное, т. пл. 172° (из сп.); (**XIV**), выход 51%, т. пл. 75° (из водн. сп.), λ 216 (ε 33 000), λ 275 (ε 5100), пикрат, т. пл. 147—148° (из бзл.), *симм*-$C_6H_3(NO_2)_3$-производное т. пл. 151° (из сп.); (**XV**), выход 52%, т. пл. 46° (из лигр.) λ 218 (ε 22,000), λ 280 (ε 6600), λ 295,5 (ε 4100), пикрат, т. пл. 155—156° (из бзл.), *симм*-$C_6H_3(NO_2)_3$, т. пл. 160° (из сп.). Часть I см. РЖХим, 1954, 48102. Р. С.

19315 К. Гетероциклические соединения, содержащие системы индола и карбазола. Сamптер, Миллер (Heterocyclic compounds with indole and carbazole systems. Sumpter Ward Cullin, Miller F. M., Interscience, 1954, 319 p., ill., doll (англ.)

19316 Д. Об окислении фенолов перекисями карбоновых кислот. Шинцель (Über die Oxydation von Phenolen mit Diacylperoxyden. Schinzel Erich. Phil. Diss., Wien, 1954, Maschinenschr.), Oesterr. Bibliogr., 1954, № 17, 12 (нем.)

19317 Д. Магнийорганический синтез разветвленных парафиновых углеводородов состава C_{10}—C_{22}. Сущинский В. Л. Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

19318 Д. Синтетические исследования в области полиеновых соединений. Миропольская М. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. ин-т тонкой хим. технол., М., 1955

19319 Д. О молекулярной асимметрии 4,5-диметилфеназона и 4,5-диметилфенантрена, а также к вопросу синтеза трудно доступного производного фенантрена. Циммерман (Zur Molekülasymmetrie von 4,5-Dimethyl-phenazon und 4,5-Dimethyl-phenanthren. Gleichzeitig e. Beitr. zur Synthese schwer zugängl. Phenanthren-Derivate. Zimmermann Hans. Diss., Math.-naturwiss. F., Tübingen, 1953, Maschinenschr.)

19320 Д. Синтезы производных *n*-диазина, обладающих туберкулостатическим действием. Видман (Synthesen von tuberkulostatisch wirksamen *p*-Diazin-Derivaten. Widmann Arno. Diss., Techn. H., Stuttgart, 1953, Maschinenschr.)

19321 Д. Синтез пиперидонов-4 и их производных на основе аминов винилацетиленового ряда. Мистрюков Э. А. Автореф.дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1955

19322 Д. О реакции триметилбора с гидразином. Цепперник (Über die Reaktion von Bortrimethyl und Hydrazin. Zeppernik Friedrich. Diss. Techn. H., Stuttgart, 1953, Maschinenschr.)

См. также раздел. *Промышленный органический синтез* **и рефераты:** Общие методы 19133. Соед.: алифатич. 19102, 19106, 19120, 19121, 19411, 19473, 20190, 20191, 20197, 20522, 20876, 21063, 21070—21074, 21143, 6578Бх. алициклич. 19109, 19344, 19345, 20197; ароматич. 19103, 19105, 19107, 19118, 19119, 19124, 19125, 19131, 19132, 19134, 19143, 19334, 19341, 19384, 19386, 19463, 19465, 19843, 20187, 20191, 20194, 20209, 20439, 20442, 20443, 20450, 20452, 20455, 20456, 20513, 20558, 20559, 20561, 20562, 20564—20566; 6578Бх; гетероциклич. 19104, 19112, 19117, 19379, 19386, 19467, 20431, 20454; 20560, 20567, 20568, 20918, 21292; элементорганич. 19815, 20557

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

19323. Определение строения природных органических веществ. Ледерер (Détermination des structures moléculaires de substances organiques naturelles. Lederer E.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, 51, № 1, D119—D149 (франц.)

Обзор работ по определению брутто-формул, анализу функциональных групп, установлению структуры, стереохимии природных органич. соединений, а также по установлению структуры природных высокомолекулярных соединений. Библ. 323 назв. Н. М.

19324. Укорочение углеродной цепи сахаров. Перлин (Shortening the carbon chain of sugars. Perlin A. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 9, 2595 (англ.)

Для приготовления сахаров с меньшим числом углеродных атомов, чем у исходных соединений, предложено избирательное разрушение восстанавливающих сахаров путем непосредственного окисления тетраацетатом Pb или висмутатом Na. При окислении D-маннозы в CH_3COOH с 1,5 моля $Pb(CH_3COO)_4$ получают D-арабинозу с выходом 35%. Р-ция использована также для получения D-арабинозы из D-глюкозы и D-ликсозы из D-галактозы и, повидимому, применима для всех сахаров; также она может быть использована для определения положения радиоактивного атома С в молекуле сахара путем ступенчатого разрушения радиоактивных сахаров с последующей идентификацией продуктов р-ции методом хроматографирования на бумаге и определения их радиоактивности. И. М.

19325. Приготовление алкил N-ацетил-α- и -β-D-глюкозаминидов и их микробиологическая активность для ***Lactobacillus bifidus*** **var. Penn. Цилликен, Роз, Брон, Дьёрдь** (Preparation of alkyl N-acetyl-α-and -α-β-D-glucosaminides and their microbiological activity for *Lactobacillus bifidus* var. Penn. Zilliken Friedrich, Rose Catharine S., Braun George A., György Paul), Arch. Biochem. and Biophys., 1955, 54, № 2, 392—397 (англ.)

Синтезированы алкил-N-ацетил-α- и β-D-глюкозаминиды (АГ) из 10 *г* N-ацетил-D-глюкозамина и 250—300 *мл* соответствующего спирта в присутствии 10 *г* катионита IR 120-Н (кипячение 3 часа). Смесь α и β-форм разделяли хроматографированием из водн. р-ра на угле + целит с вымыванием спиртом и контролем по уд. вращению. Приводятся общий выход АГ; соотношение α : β; для каждой формы т. пл. в °С (из сп.); $[\alpha]_D^{26}$ (в воде): метил-АГ (I) 84%, 85 : 15, α 187—188, +131,5°; β 204—205, —44,3; этил-АГ (II), 75% 92 : 8, α 177—178, +134,0°, β 178—179, —42,5°; *н*-пропил-АГ (III) 70%; 70 : 30, α 170—171, +140,2°, β 189—190, —37,1°. Снижение т-ры р-ции благоприятствует образованию β-форм: для II, полученного при 5° (1 неделя), α : β = 70 : 30. β-формы I и в особенности II и III весьма активны как фактор роста *L. bifidus*; α-формы неактивны. β-I активируется добавкой любого α-АГ (1 : 1); β-II и β-III не активируются добавками соответствующих α-форм АГ. Л. А.

19326. Дальнейшие опыты восстановления тозиловых эфиров углеводов и родственных соединений алюмогидридом лития. Митра, Каррер (Weitere Reduktionen von Tosylestern von Kohlenhydraten und verwandten Verbindungen mittels Lithiumaluminiumhydrid. Mitra A. K., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 1, 1—4 (нем.)

При действии $LiAlH_4$ (I) на 1,2-изопропилиден-5-*n*-тозиларабинозу (II) образуется 1,2-изопропилиден-L-арабометилоза (III), ранее полученная восстановлением скелетным Ni 1,2-изопропилиден-5-иод-L-арабинозы (Levene, Compton, J. Biol. Chem., 1936, **116**, 189). Из II получена 1,2-изопропилиден-3,5-ди-*n*-тозил-L-арабиноза (IV), при действии I также образующая III. Из 1,3; 1,6-диметилен-2,5-ди-*n*-тозил-D-маннита (V) при восстановлении I получаются 1, 3; 4, 6-диметилен-D-маннит и 1, 3; 4,6-диметилен-2,5-ангидро-D-маннит (VI), причем образование VI сопровождается вальденовским обращением у $C_{(2)}$ или $C_{(5)}$. Р-р 5 *г* II в 30 *мл* сухого тетрагидрофурана (VII) прибавляют по каплям к кипящей взвеси 1 *г* I в 50 *мл* VII, кипятят 12 час., избыток I разлагают этилацетатом, прибавляют воду, фильтрат выпаривают в вакууме, остаток извлекают кипящим ацетоном; III перегоняют при 75—100° (т-ра бани)/ 0,01—0,02 *мм*, т. пл. 82—83° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]_D^{23}$ —13,12° (*с* 3,2). Из 12 *г* II и 8 *г n*-тозилхлорида в 50 *мл* пиридина (~20°, 2 суток) получают 17 *г* IV, т. пл. 93° (из CH_3OH). 4,5 *г* V (Fletcher H. G., Diehl H. W., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3797) кипятят 22 часа с 3,5 *г* I в 250 *мл* VII, разлагают водой и несколькими каплями 15%-ного р-ра NaOH, осадок отфильтровывают и извлекают в аппарате Сокслета 3 дня VII; фильтрат и экстракт выпаривают, VI сублимируют при 75—80° (т-ра бани)/0,02 *мм*, выход 0,5 *г*, т. пл. 120° (из VII или сп.), $[\alpha]_D^{20}$ —59, 11° (*с* 2,25; диоксан). И. Л.

19327. Удельное вращение фруктозы в растворах высокой концентрации. Цудзуки, Ямадзаки (高濃度における果糖の比旋光度.都築洋次郎,山崎潤三), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **74**, № 1, 26—28 (япон.)

Измерены $[\alpha]_D$ и плотности р-ров фруктозы (I) при различных т-рах (10—90°) и конц-иях (50—80%); приведены таблицы полученных данных. При всех изученных конц-иях (с учетом результатов предыдущих работ),

за исключением *c* 48, 8%, найдена линейная зависимость между $[\alpha]_D$ и т-рой. Все полученные $[\alpha]_D$ выше, чем указанные ранее (Jungfleisch, Grimbert, Compt. rend., 1888, **107**, 392). Выведена ф-ла для определения $[\alpha]_D$ р-ров **I** высокой конц-ии (где *p*—конц-ия 50—80 вес. %): $:[\alpha]^t_D = -(103{,}45+0{,}141\,p)+(0{,}584+0{,}0_377\,p - 0{,}0_576\,p^2)\,t$ (**II**). Максим. ошибка 0,15°. При высоких объемных конц-иях (*c* 20—110%) предпочтительнее пользоваться следующей ф-лой: $[\alpha]^t_D = -104{,}35 - 0{,}094\,c + 0{,}596\,t$. Ошибка немного больше, чем для ф-лы **II**, однако укладывается в ошибку опыта. Приведенные в работе данные позволяют определять степень чистоты **I**. В. З.

19328. Изучение реакции пентаацетил-β-D-глюкозы с пятихлористым фосфором. Добен, Вон (A study of the reaction of β-D-glucose pentaacetate with phosphorus pentachloride. Dauben William G., Vaughan C. Wheaton), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1674—1675 (англ.)

При взаимодействии 1-(C^{14}-ацетил)-2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозы (**I**) с PCl_5 получается C^{14}-хлористый ацетил (**II**) и 2-трихлорацетил-3,4,6-триацетил-β-глюкозилхлорид (**III**). Таким образом исключается предположение (Brigl, Z. physiol. Chem., 1921, **116**, 1) об образовании $C_{(2)}$-трихлорацетильной группы в **III** за счет обмена между $C_{(2)}$-ацетильной группой и CCl_3COCl, образующимся из $C_{(1)}$-ацетильной группы при действии PCl_5. 8,6 ммоля CH_3COONa (C^{14} в карбоксиде, 50 μ кюри) кипятили с 17 ммолями C_6H_5COCl, отогнали 0,5 *мл* **II**, который прибавили при 0° к р-ру 8,6 ммоля 2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозы в 3,4 *мл* пиридина, **I** выделили обычным способом, выход 1,15 *г*, т. пл. 132,5—133°, после разбавления 22 *г* неактивной **I** $a = 14{,}1$ имп/мин на 1 *мг* $BaCO_3$ (испр. $a = 225$ имп / мин на 1 *мг* $BaCO_3$). 59 ммолей **I** при нагревании (100°, 2,5 часа) с 0,3 моля PCl_5 образуют **II** с $a = 112$ имп / мин на 1 *мг* $BaCO_3$ (испр. $a = 224$). Выделено 3,0 *г* **III**, т. пл. 139—141°, $a = 0$. И. Л.

19329. Синтез 4-дезокси-D-эритрогексулозы. Горин, Хаф, Джонс (A synthesis of 4-deoxy-D-erythrohexulose. Gorin P. A. J., Hough L., Jones J. K. N.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4700—4701 (англ.)

Раствор 271 *мг* 3,4-ангидро-1,2-изопропилиден-α-D-рибогексулозы (**I**) (Ohle, Just, Ber., 1936, **68**, 605) в 5 *мл* эфира прибавляют к 500 *мг* $LiAlH_4$ в 5 *мл* эфира, через 10 мин. избыток $LiAlH_4$ разлагают осторожным прибавлением 10 *мл* этилацетата, разбавляют 20 *мл* воды; после испарения летучих р-рителей нейтрализуют разб. H_2SO_4, фильтрат извлекают $CHCl_3$. Сироп (A), полученный после удаления $CHCl_3$, закристаллизовывается; выход 4-дезокси-1,2-изопропилиден-α-D-эритрогексулозы (**II**) 245 *мг*, т. пл. 52° (из бзл. + петр. эф.), $[\alpha]^{20}_D$ —120° (*c* 0,98; вода). **II** не окисляется $NaJO_4$. Р-р 164 *мг* **II** в 5 *мл* 0,05 н. H_2SO_4 нагревают 1 час (100°), нейтрализуют $BaCO_3$, фильтрат выпаривают в вакууме; выход 4-дезокси-D-эритрогексулозы 100 *мг*, сироп, $[\alpha]^{20}_D$ +5° (*c* 2,00; сп.), R_f 0,28; озазон, т. пл. 167—169° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}_D$ —114° (10 мин.) → —34° (24 часа, постоянно). Хроматография на бумаге сиропа A после гидролиза 0,05 н. H_2SO_4 (бутанол-спирт-вода; 40 : 11 : 19) показала 2 пятна: R_f 0,28 и 0,34. Второе в-во (3-дезокси-D- эритрогексулоза?) обнаружено только в виде следов. Е. А.

19330. Синтез 4-метил-β-D-галактопиранозы и 2,4-диметил-α-D-галактопиранозы. Джинлоз (Syntheses of 4-*o*-methyl-β-D-galactopyranose and 2,4-di-*o*-methyl-α-D-galactopyranose. Jeanloz Roger W.), J. Amer Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5684—5686 (англ.)

4-метил-β-D-галактопиранозу (**I**) и 2,4-диметил-α-D-галактопиранозу (**II**) синтезировали действием щелочей на 1,6 : 2,3-диангидро-4-метил-β-D-талопиранозу (**III**) (РЖХим, 1956, 9873). Кипячением с 5%-ным р-ром KOH (48 час.) превращали **III** в 1,6-ангидро-4-метил-β-D-галактопиранозу (**IV**), которую выделяли в виде 2,3-диацетилпроизводного (**V**), $[\alpha]^{28}_D$ —16° (*c* 6,66; хлф.). Действием $(CH_3O)_2Ba$ на **V** (0°, 18 час. в CH_3OH) его превращали в **IV**, выход 93%, сироп, $[\alpha]^{23}_D$ —28° (*c* 1,67; хлф.). Гидролизом 1,6-ангидрокольца в **IV** (2 н. H_2SO_4, 90°, 18 час.) получена **I**, выход 81%, т. пл. 218—221° (из лед. CH_3COOH), $[\alpha]^{24}_D$ +61° (10 мин.), +83° (17 час.) (*c* 2,17; вода). **I** идентифицирована по кристаллич. анилиду (при медленном нагревании от 20° т. пл. 167—168°, а при быстром от 175° т. пл. 182—183° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{21}_D$ —84° (7 мин.), —39° (17 час.); (*c* 1,33 CH_3OH), что соответствует свойствам **I** и ее анилида, описанным раньше (Hirst, Jones, J. Chem. Soc., 1946, 506); кипячением **III** с р-ром CH_3ONa в CH_3OH (24 часа) ацетилированием продуктов р-ции с последующим хроматографированием на кремневой к-те из р-ра в C_6H_6 получена 3-ацетил-1,6-ангидро-2,4-диметил -β-D галактопираноза (**VI**), выход 70%, т. пл. 108° (из C_5H_{12}=эф.), $[\alpha]^{24}_D$ — 68° (*c* 1,62; хлф.). Из маточного р-ра от **VI** хроматографированием получен сироп, вероятно 2-ацетил-1,6-ангидро-3,4-диметил-β-D-идопираноза, выход 10%, $[\alpha]^{27}_D$ — 86° (*c* 0,91; хлф.). Кипячение (2 мин.) **VI** с р-ром $(CH_3O)_2Ba$ в CH_3OH привело к 1,6-ангидро-2,4-диметил-β-D-галактопиранозе (**VII**), выход 96%, сироп, $[\alpha]^{27}_D$ — 46° (*c* 1,51; хлф.). Гидролиз (2 н. H_2SO_4, 90°, 24 часа) превращает **III** в **II**, т. пл. 105—108° (из сп.-ацетона-эф.), $[\alpha]^{27}_D$ +113° (10 мин.), +85° (22 часа) (*c* 1,15; вода). Из **II** получен кристаллич. анилид, т. пл. 219—220°, $[\alpha]^{26}_D$ +30° (*c* 0,68; CH_3OH). (ср. Baldwin, Bell, J. Chem. Soc., 1938, 1461) Р. Ш.

19331. Дезоксисахара. Сообщение 31. Предполагаемое строение акофриозы. Мур, Рейхштейн (Die vermutliche Struktur der Acofriose. Desoxyzucker. 31. Mitteilung. Muhr H., Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 2, 499—504 (нем.)

Исследовано строение акофриозы (**I**), кристаллич. сахара, выделенного из акофриозида L и аколонгифлорозида H. **I**, $C_7H_{14}O_5$, принадлежит к L-ряду, содержит одну CH_3O-группу и дает при окислении Br_2 кристаллич. лактон акофрионовой к-ты (**II**); отличается по свойствам от всех других, известных до сих пор 3-метилгексаметилоз. Для определения конфигурации **I** произведено сравнение полученного из нее L-акофриозазона (**III**) с озазонами других 3-метилгексаметилоз, для которых из 4 теоретически возможных пар известен по крайней мере один представитель в каждой паре. **III** оказался идентичным с L-теветозазоном (**IV**). Так как L-теветоза (**V**) отличается от **I**, то для последней остается возможной только одна конфигурация 3-метил-L-рамнозы (**IV**).

CH_3 —|—|— CHO (**VI**, CH_3O) CH_3 —|—|—|— CHO (**V**, CH_3O)

60 *мг* **I** (т. пл. 113—115°) окисляют в 3,1 *мг* воды 110 *мг* Br_2 (Euw, Reichstein, Helv. chim. acta., 1950, **33**, 501), сырой лактон (70 *мг*) после молекулярной перегонки при 90—120°/0,006 *мм* дал 48 *мг* в-ва, из которого выделено 22 *мг* **II**, т. пл. 119—123° (из ацетон-эф.), $[\alpha]^{15}_D$ +6,3° (*c* 1,04; CH_3OH). 195 *мг* **I**, 4 *мл*

XUM

воды, 0,04 *мл* CH_3COOH, 0,46 *мл* фенилгидразина и 0,1 *мл* 38%-ного $NaHSO_3$ нагреты в атмосфере CO_2 (100°, 2 часа); выпавшее масло закристаллизовалось (0°, 1 час); 21 *мг* **III**, желтое кристаллич. в-во с двойной т. пл. 118—112°, 137—142°; после перекристаллизации из абс. эфира-C_5H_{12}, т. пл. 138—142°, $[\alpha]_D^{15}$ +128,2° (15 мин) → +53,2° (18 час.) → +27,9 ± 4° (42 часа) (*c* 1,08). **IV**, т. пл. 136—139°, $[\alpha]_D^{24}$ +110,8° (20 мин.) → +47,7° (17 час.) → +40,3° (49 час.), (*c* 1,01); Смешанная проба **III** и **IV** депрессии не дала. D-теветозазон (**VII**), т. пл. 123—128°, $[\alpha]_D^{16}$ —117,8° (45 мин.) → —26,4° (49 час.), (*c* 1,08). Смешанная проба **III** и **VII** дала двойную т. пл. 117°, 157—165°, почти так же, как смешанная проба **IV** и **V**. Рацемич. теветозазон из равных частей **IV** и **VII**, т. пл. 163—167°. Кристаллы из смеси равных частей **III** и **VII**, т. пл. 165—169° (из эф.-C_5H_{12}). Озазон 3-метил-D-идометилозы (**VIII**), т. пл. 115—122°, $[\alpha]_D^{16}$ +61,3 ± 2° (25 мин.) → +15,5° (24 и 36 час.) (*c* 1,02). Смешанная проба **III** с **VIII**, т. пл. 113—117°; **III** с озазоном D-аллометилозы, т. пл. 110—126°. Уд. вращения озазонов определены в смеси пиридина и спирта, 2 : 3. Сообщение 30 см РЖХим, 1955, 31716. Е. К.

19332. О цветных реакциях кетогексоз. Сообщение III. Красящие вещества из фруктозы или оксиметилфурфурола с различными аминами. К а л л и н и х, Т и с (Die Farbstoffe aus Fructose bzw. Oxymethylfurfurol mit verschiedenen Aminen. III. Mitteil. über die Farbreaktionen der Ketohexosen. K a l l i n i c h, G ü n t e r, T h i e s H e i n r i c h), Chem. Ber., 1954, **87**, № 5, 759—764 (нем.)

Выделены красители, образующиеся при взаимодействии фруктозы (**I**), оксиметилфурфурола (**II**) и сахарозы (**III**) с различными ароматич. и гетероциклич. аминами. Установлено, что образование красителей происходит только с теми аминами, у которых азот связан не менее, чем двумя валентностями с ароматич. ядрами непосредственно (дифениламин) или через посредство —C=C-группировки гетероциклов (индол). Р-ция протекает как со вторичными, так и с третичными аминами. Получаются продукты конденсации 2 молей амина с 1 молем **I**. Из **II** и **III** получаются те же соединения, что из **I**, что доказано идентичностью спектров поглощения. Таким образом **II** является промежуточным продуктом при р-циях **I** и **III** с аминами. Р-р 10 *г* **III** или 5 *г* **II** в 10 *мл* воды смешивают со 125 *мл* конц. HCl и р-ром 5 *г* амина в 350 *мл* CH_3OH, кипятят 15 мин., разбавляют равным объемом воды, извлекают краситель $CHCl_3$, промывают водой, сушат и выливают в 3—4 объема петр. эфира; выпавший продукт очищают хроматографированием на Al_2O_3 (из $CHCl_3$) и переосаждением. Приведены спектры поглощения в пределах λ от 200 до 700 *mμ* и результаты элементарных анализов. Сообщение II см. Chem. Ber., 1952, **82**, 438. И. Л.

19333. Превращение и синтез углеводов. XII. Исследование в области восстановления альдонолактонов. Б е р е з о в с к и й В. М., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 4, 789—793

Изучение р-ций прямого электровосстановления и хим. восстановления низкопроцентной (до 0,1%) жидкой амальгамой щел. металлов альдонолактонов до альдоз показало отсутствие аналогии между двумя этими методами. Электролитич. восстановление на катодах из Hg (при непрерывном обновлении ртути), Pb, Sn, Zn, Ni, Cu не идет, катодная Hg не катализирует этой р-ции. На Hg-катоде или амальгамированных катодах из других металлов в присутствии ионов щел. металлов восстановление идет при pH<7 за счет образующейся амальгамы щел. металла [на Pb-Hg выход D-арабинозы (**I**) 12—22%]. Перемешивание катодной Hg способствует получению высоких и стабильных выходов альдоз. D-Арабоно-γ-лактон (**II**) получен по известному методу (Докл. АН СССР, 1951, **76**, 839). D-рибоно-γ-лактон (**III**) — из рибоната кадмия (100 *г*) в воде (600 *мл*) насыщением H_2S, фильтрованием, упариванием в вакууме до сиропа, который выдерживают (1 час) в вакууме при 90—95°, выход 24 *г*, т. пл. 76—77° (из этилацетата). Восстановление 27—45 *г* альдонолактона в 6—10%-ном водн. р-ре низкопроцентной Hg-Na, полученной электролитически, заканчивается при интенсивном перемешивании (12—16°) за 1—2 часа; pH 3—4 поддерживают прибавлением 20%-ной H_2SO_4. D-Глюконо-γ-лактон (**IV**) дает при этом 46,5—48%. D-глюкозы (**V**), **III** (сироп) — 45% D-рибозы (**VI**), **II** — 70% **I**. Прямое электровосстановление проводят в модифицированном приборе Левченко. Католит содержит 10% Na_2SO_4 и 10% альдонолактона, анолит—10% H_2SO_4; pH католита поддерживают при 3—4,5, как и в предыдущем случае. В опытах с обновлением Hg-катода скорость обновления составляет 186 *кг/дм²* в 1 час. При плотности тока 5,2 *а/дм²* на неподвижном Hg-катоде выход **I** 10%, на энергично перемешиваемом — 59%, **VI** — 39%. В электролизере с цилиндрич. диафрагменным стаканом при плотности тока 9,3 *а/дм²*, pH 3,2—4,6, 12—16° на неподвижном Hg-катоде выход **I** 10—18% (при энергичном перемешивании католита) и 2,5% (при слабом перемешивании); на перемешиваемом Hg-катоде 60—67%. В отсутствие щелочи 10%-ный р-р лактона стабилен при 0—30°, выше происходит частичное расщепление (до 2%). Гидролиз в присутствии щелочи протекает за 35 мин. при 10° и за 8 мин. при 24° (кол-во щелочи отвечает 95% лактона); с постоянным незначительным избытком щелочи (до 0,015%) полный гидролиз требует 95 мин. при 10° и 35 мин. при 24°. Гидролиз снижает выход **I** на 20% при 20—21° и на 65% при 25—26°. Сообщение XI см. РЖХим, 1955, 7536. В. З.

19334. Действие реактива Гриньяра на ангидросахара типа окиси этилена. Часть III. Поведение метил 2,3-ангидро-4,6-бензилиден-αD-маннозида по отношению к метил-, этил- и фенилмагнийиодидам. Р и ч а р д с (The action of Grignard reagents on anhydro-sugars of ethylene oxide type. Part III. The behaviour of methyl 2 : 3-anhydro-4 : 6-O-benzylidene-α-D-mannoside towards methyl-, ethyl-, and phenylmagnesium iodide. R i c h a r d s G. N.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4511—4515 (англ.)

Взаимодействием 2,3-ангидро-4,6-бензилиден-α-D-маннозида (**I**) с метил-(ММ) или фенилмагнийиодидом (ФМ) получают в качестве единственного продукта р-ции метил-4,6-бензилиден-3-дезокси-3-иод-α-D-альтрозид (**II**), тогда как с этилмагнийиодидом (ЭМ), кроме **II**, образуются еще метил-4,6-бензилиден-3-дезокси-α-D-маннозид (**III**), метил-4,6-бензилиден-2-дезокси-2-иод-α-D-глюкозид (**IV**) и метил-4,6-бензилиден-2,3-дидегидро-2,3-дидезокси-α-D-глюкозид (**V**). Взаимодействие **I** с ММ: 1) смесь р-ров 1,37 *г* **I** в 100 *мл* эфира и ММ (из 0,3 *г* Mg и 1,8 *г* CH_3J) в 20 *мл* эфира перемешивают 5 дней (~20°); выпариванием эфирного слоя после разложения реакционной смеси разб. HCl со льдом и промывания р-ром $NaHCO_3$ получают **II**, выход 43,8%, т. пл. 163—163,5° (из разб. сп.). 2) 1 моль **I**, 1,1 моля ММ, 35°, 5 час., выход **II** 14%. 3) 1 моль **I**, 5,5 моля ММ, 35°, 1 час, выход **II** 61%. 4) В тетрагидропиране: 1 моль **I**, 1,1 моля ММ, 1 час, 81°, выход **II** 52%. 2-*n*-тозил-**II**, т. пл. 127,5—129°, $[\alpha]_D^{23}$ +46,4° (*c* 1; хлф.); 2-ацетил-**II**, т. пл. 123—124° $[\alpha]_D^{23}$ +72,4° (*c* 2; хлф.); 2-бензоил-**II**, т. пл. 140,5—141°, $[\alpha]_D^{22}$ —11,7° (*c* 2; хлф.). Гидрированием **I** со скелетным Ni получают

XUM

метил-3-дезокси-α-D-маннозид, т. пл. 123,5—124° (из ацетона), $[\alpha]_D^{22}$ +129,6 (*c* 1, CH_3OH) (ср. Bollinger, Prins, Helv. Chim. Acta, 1946, 29, 1061). Р-р 0,01 моля I в 250 *мл* эфира прибавляют (∼20°, перемешивание) к р-ру 0,1 моля ЭМ в 50 *мл* эфира, перемешивают 1,5 часа (35°); остаток после отгонки эфира стирают с этилацетатом, выход II 9,4%. Хроматографированием маточного р-ра на Al_2O_3 и вымыванием смесью эфир-петр. эфир, получают V, выход 2%, т. пл. 119—120° (из сп.), $[\alpha]_D^{26}$ +129° (*c* 0,7; хлф). Нагреванием 1 моля I с 2,5 моля ЭМ (30 мин.), перемешивание 2 часа (∼20°), получают обратно 20, 5% I и 26% II. Хроматографированием (из эфира-петр. эф.). остатка после выпаривания маточного р-ра выделяют IV, выход 2%, т. пл. 154,5—156° (из эф.); из дальнейших фракций выделен III, сироп; действием *п*-тозилхлорида получают метил-4,6-бензилиден-3-дезокси-2-*п*-тозил-α-D-маннозид, т. пл. 120,5—121° (из сп. эф.), $[\alpha]_D^{21}$ +40,9° (*c* 2; хлф.). При проведении р-ции в тех же соотношениях при 20° (21 час) получают аморфный продукт, из которого хроматографированием на Al_2O_3 выделяют I и III; выход III 53%. Из 0,147 *г* III с 2 *мл* пиридина и 0,2 *мл* C_6H_5COCl (∼20°, 22 часа) получают 2-бензоил-4,6-бензилиден-3-дезокси-α-D-маннозид (VI), выход 91%, т. пл. 139—140° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{21}$ —3,0 (*c* 4; хлф). 1,267 *г* VI омыляют кипячением с р-ром 1 *г* NaOH в 40 *мл* спирта и 10 *мл* $CHCl_3$, смесь разбавляют водой, извлекают $CHCl_3$, экстракт выпаривают, получают кристаллич. III, выход 46%, т. пл. 107,5—108,5° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]_D^{19}$ +88,6° (*c* 1; сп.). Взаимодействие I с ФМ дает только II, выход 34%. Часть II см. РЖХим, 1954, 27075. Е. А.

19335. Исследование ацетатов фруктозы. Сообщение V. Строение тритилтетраацетилфруктозы и тетраацетилфруктозы. Бредерек, Протцер (Die Konstitution der Trityl-tetraacetyl-fructose und der Tetraacetyl-fructose (Untersuchungen über Fructose-acetate, V. Mitteil). Bredereck Hellmut, Protzer Walter), Chem. Ber., 1954, **87**, № 12, 1873—1878 (нем.)

Описанная ранее тритилтетраацетилфруктоза (Helferich, Bredereck, Liebigs Ann. Chem., 1928, 465, 166) имеет строение 1-тритил-3,4,5,6-тетраацетилкетофруктозы (I). Из I отщеплением тритильной группы получается 3,4,5,6-тетраацетилфруктоза (II). Положение тритильной группы V — при $C_{(1)}$, т. е. положение свободной ОН-группы II, доказано образованием 1-хлор-3,4,5,6-тетраацетилкетофруктозы (III) действием PCl_5 на I. Кроме того, бензоилированием β-диацетонфруктозы (IV) получена I-бензоил-IV (V), гидролиз которой привел к I-бензоилфруктопиранозе (VI). Ацетилированием VI получают 1-бензоил-II, которая также может быть получена бензоилированием II. Кетостроение II доказано также восстановлением II в смесь гексаацетилсорбита (VII), гексаацетилманнита (VIII) и получением из II гексаацетилата оксима фруктозы. При окислении II HJO_4 на 1 моль II расходуется 1 моль окислителя, тогда как кетопентаацетилфруктоза и β-тетраацетилфруктопираноза не окисляются HJO_4. 15 *г* 1 тритилфруктозы ацетилируют (+20, 24 часа) 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 30 *мл* пиридина; выход I 35%, т. пл. 148—149° (из сп.), $[\alpha]_D^{21}$ +43° (хлф.). 7,2 *г* I растворяют при нагревании в 20 *мл* лед. CH_3COOH, медленно прибавляют 5 *мл* воды, нагревают 20 мин. на бане и разбавляют 60 *мл* воды; по охлаждении фильтруют, нейтрализуют $NaHCO_3$, извлекают $CHCl_3$, экстракт выпаривают в вакууме; выход II 76%, т. пл. 112° (из сп.), $[\alpha]_D^{19}$ +52° (хлф.), $\lambda_{макс.}$ 280 *мμ*. К р-ру 5 *г* I в 10 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 1,7 *г* PCl_5 (0°), через 30 мин. выпаривают в вакууме (40°), растворяют в 10 *мл* спирта, снова сгущают; выпавший (0°) $(C_6H_5)_3COC_2H_5$ отделяют, р-р выпаривают, остаток растворяют в 5 *мл* эфира; выход III 26%, т. пл. 74—76° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]_D^{19}$ +66° (хлф.). Р-р 2,5 *г* II в 100 *мл* спирта гидрируют с 25 *г* скелетного Ni, насыщ. H_2 (2 часа), фильтрат выпаривают в вакууме (40°), сироп растворяют в 10 *мл* пиридина, прибавляют 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, через 24 часа (∼20°) выливают в 100 *мл* воды; кристаллизацией из спирта получают VII, т. пл. 97—99°, $[\alpha]_D^{20}$ +10° (хлф.), из маточного р-ра выделяют VIII, т. пл. 120° $[\alpha]_D^{19}$ +21° (хлф). 10 *г* IV в 60 *мл* пиридина бензоилируют 4,5 *мл* C_6H_5COCl, (∼20°, 20 час.); выход V 58%, т. пл. 82—83° (из сп.), $[\alpha]_D^{21}$ —22° (сп.). К р-ру 8 *г* V в 160 *мл* 50%-ного спирта прибавляют 4,6 *г* $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, кипятят 1 час, прибавляют р-р 3 *г* $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ в 110 *мл* воды, кипятят еще 7 час, нейтрализуют $CaCO_3$, выпаривают в вакууме (40°) растворяют в горячем CH_3OH; выход VI 51%, т. пл. 123—125°, $[\alpha]_D^{20}$ —43° (вода). К р-ру 1 *г* $ZnCl_2$ в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (0°) прибавляют 2 *г* VI, перемешивают 5 час. (0°), через 10 час. (20°) выливают в 25 *мл* ледяной воды, через 3 часа разбавляют водой, нейтрализуют $NaHCO_3$, 5 раз извлекают $CHCl_3$, экстракт выпаривают в вакууме (40°), спирт растворяют в эфире; выход 1-бензоил-II 75%, т. пл. 112—113° (из сп.) $[\alpha]_D^{20}$ +53° (хлф.) К р-ру 2 *г* II в 10 *мл* пиридина при охлаждении льдом с солью прибавляют 0,85 *мл* C_6H_5COCl, через 20 час. (0°) прибавляют несколько капель воды, выливают в 200 *мл* ледяной воды, извлекают $CHCl_3$; выход 1-бензоил-II 82%. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 538. Е. А.

19336. Окислительные превращения углеводов. Сообщение IX. Синтез D-глюкозаминуроновой кислоты (2-амино-2-дезокси-D-глюкуроновой кислоты) и некоторых ее производных. Хейнс, Паульсен (Synthese der D-Glucosaminuronsäure (2-Amino-2-desoxy-D-glucuronsäure) und einige ihrer Derivate (IX. Mitteil. über oxydative Umwandlungen an Kohlenhydraten. Heyns Kurt, Paulsen Hans), Chem. Ber., 1955, **88**, № 2, 188—195 (нем.)

Разработаны методы синтеза D-глюкозаминуроновой к-ты (I) α-бензил-N-карбобензокси-D-глюкозаминида (II), α-метил-(III) и α-бензил-(IV)-N-карбобензокси-D-глюкозаминуронидов и α-метил-D-глюкозаминуронида (V). Улучшен синтез α-метил-N-карбобензокси-D-глюкозаминида (VI). Изучена р-ция каталитич. окисления II и VI (РЖХим, 1953, 4655). Взвесь 40 *г* N-карбобензокси-D-глюкозамина (VII) в 2,5 *л* 0,7%-ного р-ра HCl в абс. CH_3OH выдерживают при 42° до постоянного вращения: $[\alpha]_D$+87° (244 часа), нейтрализуют $PbCO_3$, фильтрат выпаривают в вакууме, остаток растворяют в 175 *мл* горячей воды, обесцвечивают углем; выход VI 59%, т. пл 162° (из воды), $[\alpha]_D^{20}$ +104,7° (*c* 2,5; пиридин). 30 *г* тонкорастертого VII при сильном перемешивании вносят в 750 *мл* 2%-ного р-ра HCl в $C_6H_5CH_2OH$; через 1,5 часа (60°) достигается максим. вращение (α +5, 20°; *l* 1 *дм*); нейтрализуют $PbCO_3$, р-ритель немедленно отгоняют в вакууме (80°/1—2 *мм*); остаток растирают с эфиром; выход II 57%, т. пл. 174° (из абс. сп.), $[\alpha]_D^{20}$ +144,8° (*c* 2,1; пиридин). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой (1800 об/мин) и обратным холодильником, загружают взвесь 8 *г* катализатора (приготовление катализатора Pt/C: к р-ру 10 *г* Pt в форме H_2PtCl_4 в 2 *л* воды прибавляют Na_2CO_3 до слабощел. р-ции, нагревают до 80° вносят 90 *г* угля, затем при перемешива-

нии (30 мин. прибавляют 45 *мл* 40%-ного р-ра CH_2O перемешивают 2 часа при 80, фильтруют, отмывают от Cl^-, высушивают при 60°) в р-ре 15 *г* **II** в 1500 *мл* воды, пускают в ход мешалку, при 95° (термостат) пропускают O_2 (5—10 пузырьков в 1 сек.); в процессе окисления прибавляют р-р 4,1 *г* $NaHCO_3$ в 50 *мл* воды, по мере того как pH р-ра снижается до 7,0; через 3 часа добавляют свежий катализатор. Р-ция заканчивается после растворения **II**, проба при охлаждении не должна застывать в гель (9 час.). Фильтрат и промывные воды упаривают до 300 *мл*, добавлением $(NH_4)_2SO_4$ и взбалтыванием с кварцевым песком с последующим центрифугированием удаляют **II**. **IV** осаждают прибавлением 6 *мл* конц. HCl, кристаллизуют из 1 *л* воды с углем. Если отделение **II** прошло не нацело, то р-р **IV** нейтрализуют $NaHCO_3$, Na-соль высушивают, растирают, снова осаждают **IV**; выход **IV** 40%, т. пл. 186° (из воды; разл.), $[\alpha]^{20}_D$ +132,3° (*c* 2,5; пиридин). **VI** окисляют в том же приборе; 10 *г* **VI**, 10 *г* Pt/C, 500 *мл* воды, 75°, pH р-ра 8,0 ($NaHCO_3$, 2,7 *г*), 14 час.; р-р и промывные воды упаривают в вакууме до 25 *мл*, прибавляют 3,5 *мл* конц. HCl, через 1 час (0°) осадок высушивают, измельчают, промывают эфиром, переводят в Na-соль (1,7 *г* $NaHCO_3$ в 15 *мл* воды), выпаривают в вакууме, извлекают 5 раз сухим этилацетатом, снова осаждают **III**, р-ром 2,5 *мл* конц. HCl из р-ра в 15 *мл* воды; выход **III** 33%, т. пл. 183—184° (из воды; разл.), $[\alpha]^{20}_D$ +89,9° (*c* 2,5; CH_3OH). Через суспензию 10 *г* **IV** и 7 *г* 10%-ного Pd/C в 120 *мл* воды пропускают H_2; через 8 час. выделение CO_2 прекращается, гидрогенолиз продолжают до прекращения поглощения H_2 (8 час.); катализатор отделяют, дважды взбалтывают с 150 *мл* воды (50°). Фильтрат и промывные воды упаривают в вакууме (15°) до 40 *мл*; выход **I** 84%, кристаллы содержат $2H_2O$; т. пл.: при 120° теряет воду, темнеет, при 172° разлагается с выделением газа; $[\alpha]^{20}_D$ +55° (гидрат высушенный над $CaCl_2$; *c* 0,5; вода). Через р-р 1 *г* **III** в 25 *мл* CH_3OH пропускают H_2 в присутствии 650 *мг* 10%-ного Pd/C; р-ция заканчивается с прекращением выделения CO_2 (6 час.); **V** осаждается на катализаторе, его смывают несколькими *мл* воды, фильтруют через маленькую колонку с Al_2O_3; остаток после выпаривания и высушивания над P_2O_5 кристаллизуется при растирании; выход **V** 78%; очищают эфиром осаждением из р-ра в CH_3OH, т. пл. 196° (спекание), 203—207° (разл., с выделением газа); $[\alpha]^{20}_D$ +126,3° (*c* 2,0; вода). Значения $R_{\text{D-глюкозамин}}$ (р-ритель бутанол-CH_3COOH-H_2O; 7 : 0, 7 : 2,3) **I** 0,73, **V** 0,9; α-бензил-D-глюкозаминуронид 2,04. Сообщение VIII см. РЖХим, 1954, 23483. Е. А.

19337. **Кристаллическая N, N′-диацетилхитобиоза. Цилликен, Браун, Роз, Дьёрдь** (Crystallized N,N′-diacetylchitobiose. Zilliken F., Braun G. A., Rose C. S., György P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1296—1297 (англ.)

При омылении гексаацетил-ди-N-ацетилхитобиозы (**I**) получается аморфное в-во, ранее считавшееся чистой N,N-диацетилхитобиозой (**II**). Хроматографией на бумаге показано, что помимо **II** в-во содержит ацетамид и 3 других соединения, имеющие —NHCO-группу. Хроматографией на смеси уголь/целит выделена **II**, впервые полученная в кристаллич. виде. **I** получена обычным способом из хитина омаров, т. пл. 290—291° (разл.), $[\alpha]^{30}_D$ +55,3° (*c* 1,0; CH_3COOH). К р-ру 2,3 *г* **I** в 50 *мл* безводн. CH_3OH прибавляют 50 *мл* CH_3OH, насыщ. NH_3 при 0°, через 24 часа (20°) выпаривают в вакууме, 1,3 *г* аморфного продукта растворяют в 20 *мл* воды и хроматографируют на смеси уголь/целит, промывают 2 *л* воды, 2,5 *л* 2.5%-ного и 3 *л* 5%-ного спирта, вымывают **II** 7,5%-ным спиртом (1,5 *л*). Получено 230 *мг* **II**, т. пл. 245—247° (разл., из CH_3OH), $[\alpha]^{25}_D$ + 39,5° → → $[\alpha]^{25}_D$ +18,5° (60 мин., постоянное; *c* 1; вода). И. Л.

19338. **Влияние состава и строения моноз и аглюкана на устойчивость глюкозидов к действию кислот. Конкин А. А., Булива В. К., Виноградова Л. М., Роговин З. А.** Сообщ. о науч. работах членов Всес. хим. об-ва им. Менделеева, 1953, № 3, 1—5

Для выяснения устойчивости ацетальной связи в макромолекулах полисахаридов к действию гидролизующих агентов проведено сравнительное изучение скоростей гидролиза β-пропил-(**I**)-β-изопропилглюкозила (**II**), β-изопропилгалактозида (**III**), β-пропилксилозида (**IV**), β-изопропилксилозида (**V**), целлобиозы (**VI**) и лактозы (**VII**). Полученные действием $(CH_3CO)_2O$ + HBr на глюкозу и ксилозу ацетобромпроизводные встряхивают 5—6 час. с C_3H_7OH и *изо*-C_3H_7OH в присутствии Ag_2CO_3, омыляют ацетилированные гликозиды встряхиванием с насыщ. р-ром $Ba(OH)_2$ (15 час.) и получают **I**, **II**, **IV** (в виде сиропа) и **V**; т. пл. (из этилацетата) соответственно: 100—101°, 124—125°, —, 106—108°. **III**, т. пл. 116—117° (из этилацетата), синтезируют из α-ацетобромгалактозы (получена из пентаацетилгалактозы), омыляют тетраацетил-β-изопропилгалактозид CH_3ONa. Процесс гидролиза 1%-ных р-ров сахаров с 1 н. или 8%-ной H_2SO_4 контролируют методом иодных чисел; константу скорости гидролиза Кг вычисляют по ур-нию первого порядка (постоянна в течение всего процесса); время гидролиза выбирают таким, чтобы число разорванных связей составляло 30—50%. $K_г \cdot 10^2$ час$^{-1}$ при 60, 70 и 80° соответственно: **I** 0,9, 2,7, 8,2; **II** 1,5, 4,6, 14; **IV**—, 11, —; **V** 6,9, 17, —; **VI**—, —11, С 8%-ной H_2SO_4 $K_г \cdot 10^2$ час$^{-1}$ при 55, 65 и 75° и энергия активации *ккал/моль* соответственно: **III** 3,0, 16,5, 52,2, 28,1; **II** 0,75, 3,4, 11,5, 27,4; **VI** 0,83, 2,9, 10,3, 30,8; **VII**, 1,83, 6,4, 20,4, 26,15. Сравнение полученных величин показывает допустимость использования гликозидов в качестве простых моделей при изучении кинетики гидролиза полисахаридов, содержащих в макромолекуле связь 1—4. З. В.

19339. **Получение метилгликозидов ряда гомологов глюкоолигосахаридов со связями α-1,6′ и оптическое вращение их медноаммиачных комплексов. Скотт, Сенти** (Preparation of methyl glycosides of homologous α-1-6′-linked gluco-oligosaccharides and the optical rotation of their cuprammonium complexes. Scott T. A. Jr. Senti F. R.). J. Amer. Chem. Soc. 1955, 77, № 14, 3816—3821 (англ.)

Исследовалось изменение оптич. вращения р-ров метилглюкопиранозида и ряда метилизомальтозидов с различным числом остатков ангидроглюкозы (ЧГ) в молекуле в результате образования медноаммиачных комплексов. Метилглюкозиды получают метанолизом декстрана (**I**), образующегося при ферментировании 10%-ного р-ра сахарозы фильтратом культуры штамма *Leuconostoc mesenteroides*. По данным окисления $NaJO_4$ **I** имел 96% 1,6-связей. 100 *г* **I** и 2 *л* 0,22 н. р-ра HCl (газ) в безводн. CH_3OH кипятили 6 час. (при 2, 3, 4, 6, 8-часовом кипячении % расщепленных связей составлял соответственно 11, 15, 18, 25 и 34). Р-р, содержащий метилгликозиды с ЧГ 1—5, проводили через анионит для удаления Cl^-, осадок растворяли в воде и осаждали CH_3OH (90%) продукты метанолиза с ЧГ выше 10 (~70 *г*). Соединенные фильтраты упаривали, смесь гликозидов растворяли в воде, переносили на целлюлозу, высушивали и хроматографировали на целлюлозе (3,4 *кг*) в колонне 105 *см* высоты с вымыванием смесью *н*-бутанол-метилцеллосольв-вода (БМВ, сначала 2 : 1 : 1,

затем 3 : 2 : 3), скорость 23 *мл* за 8 мин., всего 130 *л*. Антронным методом анализа (Viles, Silverman, Anal. Chem., 1949, **21**, 950) из элюата выделено 11 фракций, содержащих гликозиды с ЧГ соответственно от 1 до 11; общий выход после 6-кратной лиофилизации для удаления р-рителей 20,5 *г*, считая на ангидроглюкозу. Фракции с ЧГ 8—11 очищены дополнительным хроматографированием с вымыванием БМВ (8 : 4 : 5), они кристаллизуются; фракция с ЧГ 2—6 аморфны. Все фракции практически не содержали редуцированных сахаров и фуранозидных изомеров. При хроматографировании на бумаге (БМВ, 4:2:3), R_f для фракций с ЧГ от 1 до 11 соответственно 0,53; 0,42; 0,33; 0,25; 0,20; 0,15; 0,11; 0,08; 0,056; 0,046; 0,034. С *н*-бутанолом + пиридин + вода (1 : 1 : 1) R_f для фракций с ЧГ от 1 до 6 соответственно 0,57; 0,43; 0,32; 0,22; 0,16; 0,10. Определение $—OCH_3$, окисление $NaJO_4$, закономерность изменения R_f, оптич. вращения и сотношения объемов р-рителя при вымывании фракции подтвердили значения ЧГ для всего ряда метилизомальтозидов, не имеющих ветвления цепи. Фракция с ЧГ=1 содержит 55% β-метилглюкозида; такое же соотношение α- и β-аномеров принято и для прочих фракций. Оптич. вращение определено для λ 4358 A в водн. и медноаммиачных р-рах. Разность мол. вращений в этих р-рах на 1 остаток ангидроглюкозы попорционально (ЧГ—1)/ЧГ, откуда сдвиг мол. вращения вследствие комплексообразования на 1 остаток глюкозы со связями α-1,6′ в **I** составляет —99,000°. Повидимому, в комплексообразование вступают HO-группы преимущ. при $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$. В. Н.

19340. Окисление гликозидов. IV. Окисление метил-β-D-глюкозида бихроматом. Линдберг, Теандер (The oxidation of glycosides IV. Oxidation of methyl β-D-glucoside with dichromate. Lindberg Bengt, Theander Olof), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 10, 1870—1874 (англ.)

При окислении метил-β-D-глюкопиранозида (**I**) $K_2Cr_2O_7$ в присутствии $(COOH)_2$ получено 2 карбонильных производных: кристаллич. метил-β D-3-кетоглюкопиранозид (**II**), дающий при восстановлении смесь **I** и метил-β-D-аллозида (**III**) и аморфный метил-β-D-6-альдегидоглюкопиранозид (**IV**), дающий при восстановлении только **I**. **II** и **IV** можно рассматривать как модели оксицеллюлоз (ср. РЖХим, 1955, 11965). 30 *г* **I** растворяют в смеси 1300 *мл* 0,1 н. $K_2Cr_2O_7$ и 1300 *мл* 0,5 н. $(COOH)_2$, через 20 час (~20°) прибавляют избыток $CaCO_3$, перемешивают 18 час., фильтруют, выпаривают в вакууме до 100 *мл*, прибавляют 300 *мл* 90%-ного спирта, через 4 часа (5°) фильтруют, осадок солей Cr промывают 75%-ным спиртом, фильтрат сгущают до сиропа, из которого прибавлением спирта выделяют неизмененный **I** (22 *г*); маточный р-р сгущают до сиропа (**V**) (8 *г*), 25 *г* **V** растворяют в 100 *мл* 1%-ного спирта и хроматографируют на колонке (50 × 6 *см*) со смесью равных частей угля и целита; вымывают разб. спиртом (6 *л*), конц-ию которого постепенно увеличивают от 1 до 8%; затем 8 *л* 8—20%-ного, 8 *л* 20—30%-ного и, наконец, 4 *л* 75%-ного спирта; главная часть **V** (19,1 *г*) вымывается 1—6%-ным спиртом и состоит из **I** и небольшого кол-ва солей Cr. Смесь **II** и **IV** (1,7 *г*) вымывается 6—10%-ным спиртом; разделение хроматографированием на толстой фильтровальной бумаге (ватман 3 *мм*), проявление сначала 7 час. смесью этилацетата-CH_3COOH-воды; 3 : 1 : 1, затем после высушивания 7 час. смесью бутанола-спирта-воды; 5 : 1 : 4. Отношение **II** : **IV**-1 : 4. Р-р **II** деионизируют амберлитами и выпаривают досуха; **II**, т. пл. 127—128° (из сп.) $[\alpha]_D^{20}$ —68° (*с* 2; вода). Р-р 45 *мг* **II** в 5 *мл* 70%-ного спирта кипятят 3 часа с 0,5 *г* скелетного Ni, фильтрат выпаривают досуха, остаток растворяют в спирте, выход **III** 16 *мг*, т. пл. 150—151° (из сп.), $[\alpha]_D^{20}$ —53° (*с* 2; вода); из маточного р-ра получают 6 *мг* **I**. Гидролизом **II** (0,1 н. HCl, 100°, 18 час.) получают D-аллозу. **IV** очищается трудно, так как дает на хроматограмме два пятна, соединенные перемычкой; вероятно, существует в виде равновесной смеси двух форм. Поглощает 5 молей $NaJO_4$, так как в процессе окисления образуется группировка, содержащая «активной» H (Huebner и др., J. Amer. chem. Soc., 1946, **68**, 1621). Сообщение III см. РЖХим, 1954, 18094. С. Б.

19341. Синтетические растительные гормоны. Часть II. Некоторые глюкозиды и альдегиды. Магуайр, Шоу (Synthetic plant hormones. Part 2. Some glucosides and aldehydes. Maguire M. H. (Miss), Shaw G.), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 3669—3672 (англ.)

С целью испытания в качестве ингибиторов роста растений синтезированы: 2,4-дихлорфенил-β-D-глюкопиранозид (**I**), 2,4,5-трихлорфенил-β-D-глюкопиранозид (**II**), 4-хлорфенил-β-D-глюкопиранозид (**III**), 2-хлорфенил-β-D-глюкопиранозид (**IV**), 2′(4-хлорфенокси)-этил-β-D-глюкопиранозид (**V**), 2′-(2-хлорфенокси)-этил-β-D-глюкопиранозид (**VI**), 2′-(2,4-дихлорфенокси)-этил-β-D-глюкопиранозид (**VII**), 2′-(2,4,5-трихлорфенокси)-этил-β-D-глюкопиранозид (**VIII**), 4-хлорфеноксиацетальдегид (**IX**), 2-хлорфеноксиацетальдегид (**X**), 2,4-дихлорфеноксиацетальдегид (**XI**), 2,4,5-трихлорфеноксиацетальдегид (**XII**). Тетраацетилпроизводные **I**—**IV** получены из 2,4-дихлорфенола (**XIII**), 2,4,5-трихлорфенола (**XIV**), 4-хлорфенола (**XV**) и 2-хлорфенола (**XVI**), пентаацетил-β-D-глюкопиранозы (**XVII**) и $4\text{-}CH_3C_6H_4SO_3H$ (**XVIII**) по методу, описанному ранее (Ber., 1933, **66**, 378). Тетраацетилпроизводные **V**—**VIII** получены из тетраацетил-α-D-глюкопиранозилбромида (**XIX**), Ag_2O и 2-(4′-хлорфенокси)-этанола (**XX**), 2-(2′-хлорфенокси)-этанола (**XXI**), 2-(2′,4′-дихлорфенокси)-этанола (**XXII**), 2-(2′,4′,5″-трихлорфенокси)-этанола(**XXIII**) в сухом $CHCl_3$ (Helferich, Klein, Liebigs Ann. Chem., 1926, **450**, 219; Reynolds, Evans, J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 2559). Полученные тетраацетилглюкозиды дезацетилированы в присутствии небольших кол-в CH_3ONa в соответствующие глюкозиды **I**—**VIII**. Для получения **IX**—**XIII** исследовано несколько путей: при окислении **XIII** CrO_3 получен 2,4-дихлорфеноксиэтиловый эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной к-ты (**XXIV**). При окислении **XX** действием $(трет\text{-}C_4H_9O)_2CrO_2$ получена смола и немного 2-хлорфеноксиуксусной к-ты (**XXV**). Безуспешной была попытка получить **XI** гидролизом ацеталя, полученного взаимодействием хлорацеталя с 2,4-дихлорфенолятом натрия. **IX**—**XIII** были получены окислением соответствующего α-фенилового эфира глицерина $Pb(OCOCH_3)_4$. **IX**—**XIII** легко полимеризуются, поэтому испытания проводились с их бисульфитными соединениями. **XI** образует с водой стойкий гидрат, перегоняющийся в вакууме без разложения. При испытаниях задерживания прорастания все соединения сравнивали с эквимолекулярными кол-вами 2,4-дихлорфеноксиуксусной к-ты (**XXVI**), при норме расхода 0,56 *г/м²*. Активность **XI** соизмерима с активностью **XXVI**; активность же **V**, **VII**, **IX** и **XII** несколько меньше, а **I**, **III**, **IV**, **VI** и **X** неактивны. Предварительные гербицидные испытания на *Chondrilla juncea* показали, что наиболее активные соединения повреждают наземные части растения, а на подземные слабо действует только **XI**. Смесь 20 *г* **XVII**, 33,5 *г* **XIII** и 0,3 *г* **XVIII** нагревали 1,5 часа (100°). Получен тетраацетил-**I** (**Ia**), выход 21%, т. пл. 184—185° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{22}$ — 40,5° ($CHCl_3$). Р-р 4,36 *г* **Ia** в 300 *мл* CH_3OH кипятили 15 мин. с небольшим кол-вом CH_3ONa,

XUM

через 24 часа (~20°) нейтрализовали р-ром CH_3COOH в CH_3OH (фенолфталеин) и упарили. Получены 4,3 *г* **I**, т. пл. 173—174° (из *изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]_D^{20}$ — 66°; 8,1 *г* тетраацетил- **II** (**IIa**) (из 30 *г* **XVII**), т. пл. 175°, $[\alpha]_D^{24}$ — 31° ($CHCl_3$); 2,2 *г* **II** (из 4,55 *г* **IIa**), т. пл. 190—192° (из *изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]_D^{24,5}$ — 69°; тетраацетил-**III** (**IIIa**), выход 40%, т. пл. 124° (из сп.), $[\alpha]_D^{24}$ — 20° (в $CHCl_3$); 2,2 *г* **III** (из 4,5 *г* **IIIa**), т. пл. 174—175° (из *н*-C_3H_7OH), $[\alpha]_D^{25}$ — 65,5°; тетраацетил- **IV** (**IVa**), выход 20%, т. пл. 141—143° (из сп.), $[\alpha]_D^{22}$ — 46,5° ($CHCl_3$); 1,1 *г* **IV** (из 3,64 *г* **IVa**), т. пл. 163—164° (из этилацетата-бзн.), $[\alpha]_D^{17,5}$ — 65,8° (*c* 2,462). Р-р 9 *г* **XIX** в 60 *мл* сухого $CHCl_3$ прибавляют к смеси 3,8 *г* **XX** 0,3 *г* J_2, 5,2 *г* Ag_2O, 12 *г* безводн. $CaSO_4$ и 250 *мл* $CHCl_3$ (45 мин.), перемешивают (9 час.) и после фильтрования выпаривают; получен тетраацетил-**V** (**Va**), 3,1 *г*, т. пл. 78° (из сп.), $[\alpha]_D^{28}$ — 20,5° ($CHCl_3$). Р-р 3,05 *г* **Va** в 100 *мл* абс. CH_3OH, содержащего небольшое кол-во CH_3ONa, выдержан 12 час. (0°), нейтрализован р-ром CH_3COOH в CH_3OH (фенолфталеин), выпарен, оставшаяся смола растворена в этилацетате, р-р выпарен и остаток растерт с диоксаном; получен **V**, полугидрат, 1,53 *г* (высушен в вакууме), т. пл. 52—53° (из диоксана-эф.), $[\alpha]_D^{17}$ — 15,5° (*c* 3,346). Получены: тетраацетил-**VI** 2,7 *г* (**VIa**) (из 6,34 *г* **XXI**), т. пл. 63—64° (из разб. сп.), $[\alpha]_D^{28}$ — 16,5° ($CHCl_3$). 1,4 *г* **IV** (из 2 *г* **VIa**), хрупкая смола, $[\alpha]_D^{17,5}$ — 16,9° (*c* 3,086). Тетраацетил-**VII** (**VIIa**), 6,26 *г* (из 7 *г* **XXII**), т. пл. 62—63° (из разб. сп.), $[\alpha]_D^{28}$ — 14,5° ($CHCl_3$); 2 *г* **VII** (из 4 *г* **VIIa**), хрупкая смола, $[\alpha]_D^{23}$ — 16,6° (*c* 2,77), тетраацетил-**VIII**, выход 48%, т. пл. 101—102° (из разб. сп.), $[\alpha]_D^{28}$ —15,0°($CHCl_3$); **VIII**, гидрат с молекулой диоксана, т. пл. 57—60° (размягчается при 50°, из диоксана-эф.), $[\alpha]_D^{17,5}$ — 12,5° (*c* 3,291); безводн. **VIII** получают нагреванием кристаллосольвата при 1 *мм* (100°, 24 часа), т. пл. 118—119°, при растирании с водн. диоксаном переходит в кристаллосольват. К р-ру 4 *г* **XXII** в 200 *мл* CH_3COOH прибавляли 1,3 *г* CrO_3, нагревали (50°, 15 мин.) и выливали на лед, получен 2,7 *г*, **XXIV**, т. пл. 88—89° (из сп.). 30,8 *г* CrO_3 прибавляли к 61,7 *г* *трет*-C_4H_9OH и разбавляли 250 *мл* C_6H_6. К высушенному (Na_2SO_4) р-ру прибавляли р-р 21,6 *г* **XX** в 170 *мл* C_6H_6 и оставляли (2 дня), окислитель разрушен $(COOH)_2$; получен **XX**, 3,9 *г*, и **XXV**. 1-арилоксипропандиолы-2,3 получены нагреванием смеси соответствующего фенола, 1-хлорпропандиола-2,3 и NaOH (J.Chem. Soc., 1932, 1972). 1′-(2,4-дихлорфенокси)-пропандиол-2′,3′ (**XXVII**), выход 74%, т. кип. 182—190°/3 *мм*, т. пл. 78—79° (из бзл-бзн.). К р-ру 20, 25 *г* 1-(4-хлорфенокси)-пропандиола-2′,3′ в 500 *мл* C_6H_6 прибавляли 44,32 *г* $Pb(OCOCH_3)_4$ (40—50°, перемешивание). Смесь выдержана при 50° (1,5 часа) и затем при 0° (48 час.), получен **IX**, 12 *г*, т. кип. 100—102°/2,5 *мм*; бисульфитное производное, т. пл. 183° (из воды); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 129—130° (из бзл.-бзн.). **X**, 12,3 *г* (из 20,25 *г* 1′-(2-хлорфенокси)-пропандиола-2′,3′), т. кип. 104°/5 *мм*; бисульфитное производное, полугидрат, т. пл. 180° (из воды); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 153—154°. **XI**, гидрат, 13,3 *г* (из 23,7 *г* **XXVII**), т. кип. 120°/1,5 *мм*, т. пл. 55—58°; бисульфитное производное, т. пл. 175° (разл., из воды), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 169° (из бзл.-бзн.). **XII**, 17,6 *г* (из 27,15 *г* 1′-(2,4,5-трихлорфенокси)-пропандиола-2′3′), т. кип. 132—135°/1 *мм*, т. пл. 109—110° (из бзн.); бисульфитное соединение, гидрат, т. пл. 183—184° (из воды); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 167—168° (из бзл.-бзн.). Часть I см. РЖХим, 1954, 25271. Р. О.

19342. О хроматографическом разделении фруктозанов группы инулина. Роминский И. С., Сушкова А. С., Укр. хим. ж., 1955, 21, № 2, 253—255

В спирторастворимой части углеводного комплекса сока топинамбура методом хроматографии на бумаге в системе *н*-бутанол—пиридин — вода (1 : 1 : 1) обнаружены 13 фруктозанов, которые, по мнению авторов, составляют гомологич. ряд полимеров, где каждый последующий член отличается от предыдущего одним фруктозным остатком, соединенным по типу фруктозидной связи 2—1. Н. М.

19343. Получение и свойства собрерола и пинола. Ломбар, Хейванг (Préparation et propriétés du sobrérol et du pinol. Lombard René, Heywang Georges), Bull. Soc. chim France, 1954, № 10, 1210—1215 (франц.)

Изучены свойства собрерола (**I**) и пинола (**II**) и даны следующие доступные методы их получения: 1) пинен (**III**) → α-терпинеолформиат (**IV**) → α-терпинеол (**V**) → → дибромид **V** (**VI**) → **I** → **II**; 2) **IV** → дибромид **IV** (**VII**) → **I**; 3) **VI** или **VII** → **II**; 4) **III** → эпокси-1,2-пинен (**VIII**) → **I**. 1) К 1 *кг* **III** при ~20° и перемешивании в течение 2 дней порциями по 50 *г* прибавляют 400 *г* 95%-ной HCOOH и перемешивают еще 3—4 дня до полной гомогенности, промывают водой, р-ром соды и перегонкой выделяют **IV**, т. кип. 103—106°/11 *мм*, n_D^{18} 1,4732, d_4^{18} 0,9738, $[\alpha]_j$ + 66° (исходя из *d*-**III**) и —69,5° (исходя из *l*-**III**), обладает приятным запахом. Омылением **IV** спирт. р-ром KOH при 120° (в автоклаве) или р-ром KOH в бутиловом спирте получают **V**, выход 50—60% (от **III**), т. кип. 104°/10 *мм*, т. пл. 38—39° (из петр. эф.) $[\alpha]_j$ ± 80°, $[\alpha]_j$ ± 102° (после кристаллизации из петр. эф.). К р-ру 10 *г* **V** (оптически активного) в 50 *мл* спирта при перемешивании и 0° по каплям прибавляют р-р 22 *г* дибромида бромгидрата пиридина в 100 *мл* спирта получают **VI**, выход 70%, т. пл. 64,5° (из петр. эф.), $[\alpha]_j$ ± 84° (стойкий при хранении); кристаллизацией из лигроина смеси равных частей *l*- и *d*-**VI** получают рацемич. **VI**, т. пл. 44°. **VII** (полученный из оптически активного **IV**), n_D^{18} 1,517, d_4^{18} 1,390, $[\alpha]_j$ + 43,2°. При обработке **VI** 1—10%-ным спирто-водн. р-ром NaOH (~20°, 6 дней) образуется частично рацемизованный **I**, выход 20%, $[\alpha]_j$ + 31 до + 78°. 2) При обработке **VII** (получен бромированием при охлаждении р-ра **IV** в сп.) 2%-ным спиртоводн. р-ром NaOH при кипячении 2—4 часа получают **I**, выход 1—39%, т. пл. 150°, $[\alpha]_j$ + 152,5°, растворимость в воде при обычной т-ре 4%, стоек в отношении щелочей, при действии HCl (к-та) образующийся хлоргидрин **I**, судя по изменению вращения (дана кривая), претерпевает аллильную перегруппировку; при обработке H_2SO_4 происходит дегидратация с образованием **II** (рацемич. форма); при действии Br_2 на оптически активный и неактивный **I** образуется оптически неактивный дибромид **I**, т. пл. 131°. 3) Р-р 192 *г* **VI** в 150 *мл* абс. спирта по каплям прибавляют к р-ру C_2H_5ONa в спирте (из 31 *г* Na и 300 *мл* абс. спирта) и нагревают 3 часа, получают **II**, выход 42,5%, т. кип. 64—65°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4698, d_4^{20} 0,9423, $[\alpha]_j$ — 87,2°. При таком же омылении **VII**

выход **II** 23%, $[\alpha]_j - 67{,}4°$, $[\alpha]_j \pm 87{,}5°$ (очищ. через комплекс с $H_4Fe(CN)_6$, $[\alpha]_j + 44{,}5°$), растворимость в воде при обычной т-ре 0,4%, легко рацемизуется и автоокисляется, в результате чего уменьшается оптич. вращение, стоек в отношении щелочей, при обработке HCl (к-та) изменение оптич. вращения (дана кривая) говорит, повидимому, за аллильную перегруппировку образовавшегося хлоргидрина **I**; при действии 3,85 н. H_2SO_4 происходит дегидратация с образованием цимола. 4) Окислением **III** мононадфталевой к-той получают **VIII**, т. кип. 68°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4730, d_4^{20} 0,9620, $[\alpha]_j - 102{,}5°$; даны цифры спектра комб. расс. Гидратацией **VIII** 1%-ным р-ром H_2SO_4 получают оптически активный **I**, выход 29%. Е. С.

19344. Присоединение некоторых хлорпроизводных к терпенам с внутрициклической двойной связью. V. Клеман (V. Fixation de quelques dérivés chlorés sur des terpenès possédant une double liaison intranucléaire. Clément Geneviève, m-lle), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 2, 228—233 (франц.)

Изучено присоединение CCl_4 к α-пинену (**I**) и карвоментену (**II**) в присутствии перекиси ацетила (**III**), давшее для **I** продукт присоединения (**IV**), выход 85—90%, и для **II** продукт присоединения (**V**), выход 75%. При присоединении $CHCl_3$ к **I** образуется продукт присоединения (**VI**), выход 30—45%. Гидрированием **IV** и **VI** получают метилкарвоментен (**VII**) и метиллимонен (**VIII**). Гидрированием **VII** и **V** получают метилментан (**IX**), ранее не выделенный в чистом виде. Осуществлен синтез **IX**, исходя из тетрагидрокарвона (**X**). К 1 молю **I** или **II** (получен гидрированием лимонена), растворенных в 2 молях CCl_4 или $CHCl_3$ при кипении 10 час., по каплям прибавляют 5—8%-ный р-р **III** в CCl_4 или $CHCl_3$, кипятят 1 час, проверяют на отсутствие **III** и отгоняют не вступившие в р-цию компоненты, в остатке желтое (для **IV** и **V**) или коричневое (для **VI**) масло. Гидрированием **IV** в присутствии скелетного Ni и спирт. р-ра KOH получают смесь углеводородов (выход 35—40%), из которой обработкой $H_4Fe(CN)_6$ удаляют кислородсодержащие в-ва (~5%) и затем экстрагируют петр. эфиром; выделяют смесь **VIII** и **VII** (приведены данные спектра комб. расс.). Гидрирование 1,5 *г* этой смеси в абс. спирте со скелетным Ni приводит к **VII**, выход 1,4 *г*, т. кип. 164—170°/758 *мм*, 64—66°/9 *мм*, n_D^{16} 1,4640, d_4^{18} 0,838, $[\alpha]_D + 19°$ (приведены данные спектра комб. расс.). Гидрированием **VII** в абс. эфире с Pt по Вавону получают **IX**, т. кип. 187—189°/768 *мм*, n_D^{17} 1,450, d_4^{17} 0,820, $[\alpha]_D - 4°$ (приведены данные спектра комб. расс.). Гидрированием **VI** и **V** получают **IX**. Чистый **IX** получают гидрированием **V** (выход 35%), последующей перегонкой над Na и повторным гидрированием в присутствии Pt по Вавону, т. кип. 186—189°/760 *мм*, n_D^{16} 1,4530, d_4^{16} 0,825, $[\alpha]_D - 8°$. Взаимодействием **X** [полученного гидрирование карвона в присутствии $Pt(PtO_2)$], с CH_3MgBr получают соответствующий спирт, дегидратацией которого нагреванием с 10% по весу $(COOH)_2$ при 110° (4 часа) получают углеводород (**XI**), т. кип. 185°/760 *мм*, n_D^{18} 1,4620, d_4^{18} 0,834, $[\alpha]_D + 41°$. Спектр. комб. расс. указывает на присутствие двутретичной двойной связи и 2-метиленментана. Гидрированием **XI** в безводн. эфире с Pt по Вавону получают **IX**. Озонированием **XI** получают дикетон, дающий при обработке гипобромидом при 10° изопропиладипиновую к-ту (очищена через Na-соль), т. кип. 185—188°/15 *мм*, т. пл. 53°, $[\alpha]_D + 2{,}8°$. Взаимодействием 15 *г* карвона с CH_3MgJ в присутствии $CuBr_2$ получают смесь кетона (**XII**) с изомерным карбинолом; нагреванием с J_2 (180°, 15 мин) последний дегидратируют и перегонкой выделяют **XII**, выход 7 *г*, т. кип. 235—240°; семикарбазон, т. пл. 180°. Гидрированием **XII** со скелетным Ni в спирте приводит к насыщ. кетону, который с помощью $NaBH_4$ восстанавливают до соответствующего спирта, т. кип. 112—115°/9 *мм*. Последний переводят в ксантогенат, при разложении которого при 180° в присутствии Cu получают смесь **VII** и углеводорода (**XIII**). При гидрировании смеси в присутствии скелетного Ni образуются **VII** и **IX**; при последующем гидрировании с Pt-чернью получают чистый **IX**. Следовательно, этим путем не удалось получить чистый **VII**. Е. С.

19345. Каталитический гидрогенолиз изокамфана. Жермен, Го (Hydrogénolyse catalytique de l'isocamphane. Germain J. E., Gault F.), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 6, 792—797 (франц.)

Показано, что при гидрогенолизе изокамфана (**I**) при 250—350° и давл. 1—100 *ат*. как начальное давление, так и характер катализатора влияют на раскрытие цикла **I** и образование тех или иных углеводородов, причем последние частично деметилируются. В опыт берут 50 *г* **I**, 5 *г* катализатора, р-цию ведут при 1—100 *ат* H_2, 215—280°, в течении 5 час. Продукт р-ции состоит из смеси: бициклич. моноциклич., и ациклич. углеводородов, которую разделяют экстракцией и последующей разгонкой (дана таблица констант отдельных фракций). Наблюдается, что при незначительном падении давления в течение гидрогенолиза продукты р-ции содержат значительное кол-во бициклич. углеводородов, при сильном падении давления они содержат много алифатич. углеводородов. При начальном давл. 100 *ат* (катализатор Ni на кизельгуре) образуется ~50% ациклич. углеводородов и остается мало бициклич., причем т-ра кипения низших циклопентановых фракций указывает на прошедшее деметилирование. При начальном давл. 30 *ат* в продуктах р-ции остается ~50% бициклич. углеводородов. В присутствии катализатора Pt-Al (начальное давл. 50 *ат*) в основном образуются пентаметилциклопентаны и тетраметилциклогексаны.

H_2 — 1/12 + 1/12 + 8/12 + 1/12 + 1/12

При более длительном гидрогенолизе образуется значительное кол-во ароматич. углеводородов, повидимому, за счет ароматизации **I**. В присутствии скелетного Ni происходит значительная деградация углеводородов. В присутствии Cr-Cu гидрогенолиз проходит только при 340° с образованием большего кол-ва ароматич.

соединений и продуктов деградации. Наилучшим катализатором раскрытия кольца при гидрогенолизе является Pt-Al и Ni на кизельгуре, оптимальное начальное давл. ~50 *am*, подъем т-ры в течение 2 час. с 230 до 280°, длительность р-ции 5 час. Предложена схема гидрогенолиза С. М.

19346. Структура циперона. Часть II. Изомеризация α-циперона, катализируемая щелочами и изучение реакции самоокисления. Кардуэлл, Мак-Куиллин (The structure of cyperone. Part II. The alkali-catalysed isomerisation of α-cyperone and an autoxidation. Cardwell H. M. E., McQuillin F. J.), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 525—528 (англ.)

При нагревании природного α-циперона (I) со спирт. р-ром KOH образуется (судя по изменению УФ-спектра) 3—4% β-циперона (II). Образование II обусловлено наличием в природном I небольшого кол-ва изомера (III), так как I под влиянием щелочи трудно изомеризуется в II. При хранении синтетич. I со спирт. р-ром KOH при ~20° происходит самоокисление I с образованием 1,2,3,5,6,7,8,9-октагидро-6-окси-4,9-диметил-3-кето-6-изопропенилнафталина (IV). Природный I, очищ. хроматографированием на Al_2O_3, имел т. кип. 85°/0,05 *мм*, n_D^{17} 1,5292, $[\alpha]_{5461}+119{,}2°$ (*c* 1,03), $\lambda_{макс}$ 250 *мμ* (lg ε 4,17), λ 300 *мμ* (lg ε 1,55). 0,1 *г* природного неочищ. I нагревают на паровой бане 4 часа с 2,5 *мл* 10%-ного спирт. р-ра KOH. При разбавлении водой получают бесцветное масло, т. кип. 95°/0,1 *мм*, n_D^{20} 1,5313, $[\alpha]_{5461}+129{,}5°$ (*c* 0,29), $\lambda_{макс}$ 251 *мμ* (lg ε 4,11), λ 300 *мμ* (lg ε 3,007). Синтетич. I имел $[\alpha]_{5461}+210°$. Р-р 1,5 *г* синтетич. I в 20 *мл* спирта и 1,5 *г* KOH в 7 *мл* воды выдерживают 9 дней при 20°; после обработки получают 1,1 *г* IV, т. кип. 115—120°/0,1 *мм*, n_D^{18} 1,5418, т. пл. 61° (из петр. эф.), $[\alpha]_{5461}+100°$ (*c* 1,0), $\lambda_{макс}$ 250 *мμ* (lg ε 3,92); ИК-спектр 2,85, 11,28 6,05 μ; ацетат IV, т. кип. 100—105°/0,05 *мм*, n_D^{17} 1,5210; при обработке 2,4-динитрофенилгидразином дает 2,4-динитрофенилгидразон II, т. пл. 228° (из бутанола), $\lambda_{макс}$ 420 *мμ* [lg ε 4,58 (в хлф.)]. При кипячении с водно-спирт. р-ром KOH или с MnO_2 в C_6H_6 IV не изменяется. [α] определены в $CHCl_3$. Часть I см. J. Chem. Soc., 1951, 716. С. К.

19347. Лонгифолен. Общее введение. Выделение и физические характеристики. Предварительное химическое исследование. Дюпон, Дюлу, Наффа, Уриссон (Le longifolène. Introduction générale. Isolement et caractères physiques. Étude chimique préliminaire. Dupont G., Dulou R., Naffa P., Ourisson G.), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 9, 1075—1079 (франц.)

Предварительные исследования лонгифолена (I) на основании данных окисления, гидрирования, бромирования, нитрования и обработки водн. р-ром $MgCl_2$ при 400° указывают на присутствие в I одной двойной связи типа $>C=CH_2$, гемдиметильной группы и отсутствие 3- и 4-членных циклов. I, выделенный из сесквитерпеновой фракции индийского скипидара последовательно перегонкой, окислением $KMnO_4$ (или фильтрованием через Al_2O_3, вымывание петр. эф.), перегонкой над Na, имеет: т. кип. 106—107°/5 *мм*, 126—127°/15 *мм*, n_D^{20} 1,5040, d_4^{18} 0,9319, $[\alpha]_j+45{,}28°$ (гомог.), +47° (*c* 5; сп.), даны кривые ИК- и комб. расс. спектров. Линия комб. расс. спектра 1655 *см*$^{-1}$ указывает на присутствие двойной связи типа $>C=CH_2$, четкость этой линии исключает присутствие двойной связи других типов. При гидрировании р-ра I в этилацетате в присутствии скелетного Ni (120—130°, 125 *am*) или Pt (из PtO_2) при ~20° и атмосферном давлении, или в р-ре CH_3COOH в присутствии Pt по Вавону, получают лонгифолан (II), т. кип. 105—106°/5*мм*, n_D^{21} 1,4938, d_4^{21} 0,9252, $[\alpha]_j-25{,}3°$ (гомог.), $[\alpha]_j-37°$ (гомог., получен гидрированием в присутствии Pt-Вавона). Нагреванием 40 *г* II при 400° с 2%-ным водн. р-ром $MgCl_2$ получают обратно II и 3,4 *г* фракции с запахом цимола. Такая устойчивость II исключает присутствие в I 3- и 4-членных циклов, последнее подтверждается также безуспешностью дегидрирования I при помощи S, Se и Pd/C. При окислении 455 *мг* I с помощью 500 *мг* OsO_4 в 20 *мл* безводн. эфира (~20°, 7 дней) и последующего кипячения 6 час. со смесью: 3 *мл* C_6H_6, 15 *мл* спирта, 1,5 *г* KOH, 1,5 *г* маннита и 5 *мл* воды получают 140 *мг* в-ва не растворимого в петр. эфире, из которого при помощи хроматографирования (Al_2O_3, вымывание бзл.-петр. эф.) выделяют 70 *мг* гликоля (III) $C_{15}H_{26}O_2$, т. пл. 127—129° (из петр. эф.). К р-ру I в безводн. эфире при —10° по каплям прибавляют 1 моль Br_2 и оставляют на 12 час. при охлаждении; после отгонки эфира обрабатывают 3 молями диметиланилина при 180°, 7 час.; из полученного продукта перегонкой выделяют фракцию, т. кип. 160—175°/20 *мм*, выход 70%, из которой кристаллизацией из смеси метиленхлорид-CH_3OH выделяют ω-бромлонгифолен (IV), т. кип. 174—175°/20 *мм*, т. пл. 40—41,5°, $[\alpha]_j+60°$ (*c* 5,9; хлф.), $[\alpha]_j+51°$ (*c* 5,9; сп.). Образование II, III и IV подтверждает трициклич. строение I и наличие в нем одной двойной связи. IV не изменяется при обработке хромовой к-той, $KMnO_4$, CH_3COOAg в CH_3COOH, конц. KOH и сплавлением с KOH. При озонировании IV образуется лонгифоленовая к-та (V), т. пл. 152°. При обработке I окислами азота образуется V, т. пл. 169—171° (из HCOOH), и ω-нитро-I (выделен хроматографированием на Al_2O_3), т. пл. 75—77° (из CH_3OH и сп.), $[\alpha]_j+123°$ (*c* 8,5; сп.), УФ-спектр: $\lambda_{макс}$ (в сп.) 275 *мμ* (ε 9050); ИК-спектр указывает на наличие C = C-связи (6,13 μ) и NO_2-группы (6,64 и 7,48 μ). При обработке I с помощью CrO_3 в р-ре CH_3COOH образуется ацетон (динитрофенилгидразон, т. пл 125—126°), что указывает на присутствие в I гемдиметильной группы. Предыдущее сообщение см. Bull. Soc. Chim. France, 1951, 753. Е. С.

19348. Лонгифолен II. Продукты окисления лонгифолена. Наффа, Уриссон (Le longifolène (II). Produits d'oxydation du longifolène. Naffa P., Ourisson G.), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 9, 1115—1126 (франц.)

С целью выяснения структуры лонгифолена (I) заново изучено озонирование I, окисление I хромовой к-той и впервые проведено окисление I посредством надбензойной, надуксусной и надмуравьиной к-тами, а также $(CH_3COO)_4Pb$. Озонирование I (CCl_4, —5°) привело к смеси к-т и новому кетону $C_{14}H_{22}O$, названному лонгикамфенилоном (II). Смесь к-т разделена кристаллизацией на «α-лонгифолевую к-ту» (III), т. пл. 141—142° (испр.; из HCOOH), $[\alpha]_{5461}-34°$ (*c* 3,7; сп.) и α-лонгифоровую к-ту (IV) (выделена упариванием маточного р-ра после отделения III). Этерификация III ($(CH_3)_2SO_4$, C_6H_6, Na-соль III) дала смесь метиловых эфиров IV (15% от общего кол-ва эф.) и изолонгифолевой к-ты (V) (50% от смеси эф.), разделенную

XUM

хроматографией на Al_2O_3 (элюирование петр. эф. и бзл.); таким образом **III** на 50% состоит из изолонгифолевой к-ты (**VI**). Окисление **I** хромовой смесью по Симонсену (Simonsen, J. Chem. Soc, 1923, **123**, 2642) при 40° привело к **II**, выход 12%, продукту расширения кольца — лонгидиону (**VII**), выход 8% (**II** и **VII** разделены хроматографически, вымывание петр. эф. и петр. эф.-бзл., 1 : 1), и смеси **VI** с лонгифолевой к-той (**VIII**), выход 60%. Окисление **I** надбензойной к-той ($CHCl_3$, —5°, 3 дня) дало **II**, выход 68%, ангидрид **IV**, т. пл. 94—95° (из петр. эф.), и **VII** (ангидрид **IV** образуется за счет окисления **VII** последний можно выделить, если прервать окисление через 2 часа). Окисление **I** надуксусной к-той (30%-ная H_2O_2, уксусный ангидрид, CH_3COOH, 80°, 13 час.) дало **IV**, выход 13%, **II**, выход 9%, **VII** и **VIII**, выход 50%. При окислении **I** надмуравьиной к-той получены **II**, **VIII**, **VII** и немного **IV**. Окисление **I** посредством $(CH_3COO)_4Pb$ (в CH_3COOH, ~20°, 12 час., 60—70°, 10 час.) приводит к расширению кольца и дает ацетат енола (**VIIIa**), выход 55%, омыление которого (спирт. NaOH, кипячение 2 часа) дает лонгигомокамфенилон (**IX**), выход 50%. Чистый **II** имеет т. пл. 50—51° (из сп.), $[\alpha]_j$ — 20° (*c* 3,8; сп.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 280 *mμ*; 5,7 μ (C = O); спектр. комб. расс. 1734 *см*$^{-1}$ (C = O). **II** очень устойчив, не дает производных по CO-группе, не гидрируется в присутствии Pt (из PtO_2) и скелетного Ni; не окисляется посредством $KMnO_4$ в воде и ацетоне, 10%-ным $K_2Cr_2O_7$ в 15%-ной H_2SO_4 при 80°, не бромируется бромом в CH_3COOH, не реагирует с 10%-ной водно-спирт. H_2SO_4 (~20°, 10 дней), 2 н. метанольным KOH (80°, 48 час.). HCl в CH_3COOH (24 часа, 80°), диоксаном и водой (160—170°, 76 час.), CH_3BgJ, Na и затем CO_2 в эфире; SeO_2 в диоксане (180—190°, 16 час.), надуксусной к-той (80°, 6 час.). Такая инертность **II** указывает на отсутствие CH_2-группы в α-положении к CO. Восстановление **II** Na в спирте дает смесь спиртов, выход 80%, из которой не удалось выделить компонентов в чистом виде, наименее растворимый спирт, т. пл. 92—95°, дает *n*-нитробензоат, т. пл. 68—69,5°. Восстановление **II** посредством $LiAlH_4$ дает гомог. кристаллич. лонгикамфенилол (**X**), выход колич., т. пл. 79,5—80,5° (из CH_3OH), $[\alpha]_j$ — 61° (*c* 4,4; сп.), *n*-нитробензоат, т. пл. 64—67° (из петр. эф.). При кипячении **II** с $NaNH_2$ в ксилоле (4 часа) образуется амид, т. пл. 106—106,5°, $[\alpha]_j$ — 41° (*c* 4,4; хлф.), что характерно для неенолизующихся кетонов. При нагревании амида с KOH в гликоле (200°, 12 час.) получена к-та, т. пл. 77—78° (из HCOOH). На основании данных спектров и хим. превращений **II** придана частичная структура циклопентенона. Чистый **V** имеет т. пл. 56,5° (из сп.), $[\alpha]_{5461}$ + 7° (*c* 4,6; CH_3OH), омыление **V** (н. метанольный KOH, кипячение 6 час.) дает **VI**, т. пл. 135—135,5° (из сп.), $[\alpha]_{5461}$ — 12° (*c* 4; сп.). Восстановление **V** посредством $LiAlH_4$ привело к изолонгифололу, выход 94%, т. пл. 113—114° (из петр. эф.), $[\alpha]_j$ — 53° (*c* 4,6; сп.), *n*-нитробензоат, т. пл. 104—105° (из петр. эф.), $[\alpha]_j$ — 28° (*c* 4,2; хлф.). **VIII**, полученная омылением смеси эфиров после отделения **V** (см. выше окисление **I** хромовой смесью) имеет т. пл. 152°, подкислением р-ра Na-соли **VIII** выделена **VII** с т. пл. 160°, дробное омыление смеси жидких метиловых эфиров дает **VIII** с т. пл. 169°. Восстановление **VIII** посредством $LiAlH_4$ дает спирт, *n*-нитробензоат, т. пл. 128—130° (из петр. эф.). **III** полностью изомеризуется в **VI** при обработке р-ром HBr в CH_3COOH; **VIII** также превращается в **VI**. На основании этого авторы считают, что **VI** — наиболее стойкая из двух возможных изомерных к-т, образующихся при окислении **I**. **III** и **VIII** являются, вероятно, молекулярными смесями **VI** и второй эпимерной к-ты. На основании тщательного элементарного анализа и определения мол. веса **IV** придана суммарная ф-ла $C_{15}H_{24}O_2$, вместо ранее принятой $C_{14}H_{28}O_2$. При р-ции **VI** с 0,72 н. CH_3Li в эфире (~20°, 1 час) образуется метилизолонгифолилкетон (**XI**), т. кип. 100°/0,07 *мм*, $[\alpha]_j$ — 14° (*c* 0,9; сп.), n_D^{20} 1,5086, УФ-спектр, $\lambda_{макс}$ (сп.) 280 *mμ*; динитрофенилгидразон, т. пл. 135—136,5 или 140° (аппарат Кофлера). Окисление **XI** посредством надуксусной к-ты (30%-ная H_2O_2, CH_3COOH, 1 час, 80°, 40 час., 20°) и последующее омыление (спирт. KOH, кипячение 4 часа) дает **X** с т. пл. 115—120°, выход 36%, окисление которого CrO_3 в CH_3COOH (80°, 1 час., ~20°, 12 час.) дает **II** с выходом 70%. Чистый **IX** имеет т. пл. 55—57°, $[\alpha]_j$ + 137° (*c* 4,5; сп.), УФ-спектр, $\lambda_{макс}$ (сп.) 267 *mμ*; ИК-спектр: 5,88 μ (C = O); 1700*см*$^{-1}$ (>CH); 1460 *см*$^{-1}$ (CH_2), 1410 *см*$^{-1}$ (CH_2 в α-положении к CO); дублет 1380 *см*$^{-1}$ (*гем*-диметильная группа); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 156—158° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 248° (разл.; из водн. CH_3OH). При окислении SeO_2 (CH_3COOH, 90—100°, 12 час.) **IX** дает **VII**, выход 73%, т. пл 93,5—94° (из петр. эф.), $[\alpha]_j$ + 183° (*c* 4; сп.), УФ-спектр, $\lambda_{макс}$ (сп.) 440 *mμ*; ИК-спектр, 5,84 μ (CO); 5,76 μ; моносемикарбазон, т. пл. 211° (из петр. эф.) Восстановление **VII** посредством Zn в CH_3COOH дает смесь ацилоинов, т. пл. 108—114°. Восстановление **VII** над скелетным Ni (спирт, 100—120°, 100 *ат*) дает гликоль, т. пл. 155—155,5°, $[\alpha]_j$ — 15° (*c* 4; сп.); моноацетат ($(CH_3CO)_2O$, пиридин, 80°, 2 часа), т. пл. 154—155°, $[\alpha]_j$ — 25° (*c* 3,1; сп.). Гидрирование **VII** над Pt по Вавону дало смесь ацилоинов, выход 90%, и гликоль, выход 10%. Окисление **VII** надбензойной к-той (~20°, неделя) привело к ангидриду **IV** и **IV** (разделены хроматографией на Al_2O_3, вымывание петр. эф. и эф.-сп.). Ангидрид **IV**, т. пл. 94—95°, $[\alpha]_j$ + 181° (*c* 4,5; хлф.), ИК-спектр 5,57 μ (CO), 5,72 μ, указывает, что ангидрид имеет по меньшей мере шестичленное кольцо. Окисление **VII** 30%-ной H_2O_2 в ацетоне + 1 н. NaOH дало **IV**, т. пл. 220—221° (из петр. эф.); $[\alpha]_j$ — 32° (*c* 5,65; сп.), образует ангидрид при действии $(CH_3CO)_2O$ и пиридина, диметиловый эфир **IV** (**XII**), т. пл. 94—95°, $[\alpha]_j$ + 2 (*c* 4,2; CH_3OH); частичный щел. гидролиз **XII** (1 н. спирт. KOH, 80°, 2 часа) дал монометиловый эфир **IV**, т. пл. 130°. Метанолиз ангидрида **IV** приводит ко второму монометиловому эфиру **IV** (**XIII**) с т. пл. 119—120° (не совсем очищен). При омылении **XIII** р-ром Na в абс. CH_3OH (кипячение 23 часа) наряду с **IV** образуется β-лонгифоровая к-та за счет частичной эпимеризации **IV**, выход 11% (выделена из маточного р-ра после отделения **IV**), $[\alpha]_j$ — 51° (*c* 3,2; сп.). На основании результатов окисления наиболее вероятное строение **I** выражено приведенной ф-лой. Е. С.

19349. Лонгифолен. III. Присоединение галоидоводородных кислот к лонгифолену. Галогениды лонгиборнила. Продукты изомеризации лонгифолена. Наффа, Уриссон (Le longifolène. III. Addi-

tion des hydracides halogénés sur le longifolène. Les halogénures de longibornyle. Produits d'isomérisation du longifolène. N a f f a P a u l, O u r i s s o n G u y), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 11—12, 1410—1415 (франц.)

При действии HCl на лонгифолен (I) наряду с третичным хлоридом (II) в результате перегруппировки Вагнера образуется хлористый лонгиборнил (III). Вторичный бромид (IV) и иодид (V) выделены также при р-ции I с HBr и HJ. Отщепление галоидоводородных к-т от III и IV приводит к I. При действии на I CCl_4 происходит аналогичная перегруппировка и образуется тетрахлорпроизводное (VI). Ф-ла I предложена на основании сходства р-ций I и камфена и результатов рентгеноструктурного исследования III (РЖХим, 1954, 26734). При восстановлении III дает лонгиборнан

III R=Cl, IV R=Br, V R=J; I; VI

(VII). Магнийбромлонгиборнил самоокисляется, образуя лонгиборнеол (VIII) и дилонгиборнил (IX). При окислении VII $K_2Cr_2O_7$ получена лонгикамфора (X), не окисляющаяся SeO_2. Отщепление HCl от II приводит к смеси изомеров I. В кислой среде при нагревании I изомеризуется в β-лонгифолен (XI), при гидрировании которого получен β-лонгифолан (XII). При гидролизе VI дает лонгифолен-ω-карбоновую к-ту (XIII). Р-р 40 *г* I в 100 *мл* абс эфира после насыщения HCl, дал 70% III, т. кип. 114—122°/1,5 *мм*, т. пл. 59,5—60° (из сп.), $[\alpha]_j + 8°$ (*c* 5,85; хлф.) и 30% жидкого II $[\alpha]_j - 2$—8°. III при восстановлении Na в спирте образует VII, т. кип. 105—107°, n_D^{23} 1,4934, d_4^{23} 0,9335, $[\alpha]_j + 19,8°$. Нагреванием 65 *г* III с 200 *мл* 10%-ного р-ра Na в гликоле получено 48 *г* I. 34 *г* II при кипячении 2 часа с 125 *мл* 1,6 н. CH_3OK дают 4 *г* смеси I и его изомеров. Действием HBr на р-р I в CH_3COOH, эфире или без р-рителя получено 70% IV, $[\alpha]_j + 5°$ (*c* 5,1; сп.). Действием на IV CH_3COONa в CH_3COOH при нагревании или CH_3COOAg на холоду получен I. Р-р I в эфире при 0° насыщался HJ; получен V, $[\alpha]_j + 3°$ (*c* 4,7; бзл.). К 1,35 *г* Mg, смоченного эфиром, добавлено 0,5 *мл* C_2H_5Br, а затем р-р 11 *г* IV в абс. эфире. После кипячения (3 часа) в р-р пропускался ток сухого O_2 в течение ночи. После хроматографирования на Al_2O_3 вымыто петр. эфиром 5,6 *г* IX, т. пл. 136—138° (CH_2Cl_2 - CH_3OH или $CHCl_3$ - CH_3OH), $[\alpha]_j + 34°$ (*c* 4,5; бзл.). Эфиром вымыто 2,6 *г* VIII, т. пл. 106—107° (возгонка в вакууме), $[\alpha]_j + 21°$ (*c* 5,2; сп.); ацетат, т. пл. 44—45° (CH_2Cl_2 - CH_3OH). Окислением VIII $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH получено 70% X, т. кип. 130—135°/15 *мм*, n_D^{20} 1,4989, $[\alpha]_j + 22°$ (*c* 5,8; сп.). X устойчив по отношению к SeO_2 при 100° и $KMnO_4$ на холоду. 100 *г* I, 230 *г* CH_3COOH и 40 *г* 50%-ной H_2SO_4 нагревали 15 час. при 70° и 4 часа при 100°; получено 60 *г* XI, т. кип. 120—130°/15 *мм*, $[\alpha]_j - 50,5°$ и 35 *г* смеси ацетатов и спиртов. При озонировании XI получен кетон; 2,4-динитрофенилгидразон ($C_{21}H_{26-28}O_4N_4$), т. пл. 220°. При гидрировании XI с PtO_2 поглотился 1 моль H_2; получен XII, n_D^{22} 1,4932, d_4^{22} 0,9304, $[\alpha]_j + 1,12°$. К кипящему р-ру 20 *г* I в 20 *г* сухого CCl_4 за 7 час. прибавлен р-р 2 *г* $(CH_3COO)_2$ в CCl_4. Р-р кипятили еще 2 часа; получено 6 *г* VI, т. кип. 185—195°/3 *мм*, т. пл. 83—84° (из сп.), $[\alpha]_j - 42°$ (*c* 4,65; хлф.); VI устойчив к щел. гидролизу. При нагревании 2,4 *г* VI и 10 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ в 90 *мл* $(CH_2OH)_2$ 10 час. при 160—180° получено 20% XIII, т. пл 205—206° (из HCOOH или петр. эф.) и 1,43 *г* нейтр. продукта. И. Г.

19350. Лонгифолен. IV. Механизм присоединения галоидоводородных кислот к лонгифолену. Механизм сольволиза лонгиборнилгалогенидов. У р и с с о н, У р и с с о н (Le longifolène (IV). Mécanisme de l'addition des hydracides halogénés sur le longifolène. Mécanisme de la solvolyse des halogénures de longibornyle. O u r i s s o n P a u l a, O u r i s s o n G u y), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 11—12, 1415—1423 (франц).

При действии HCl-газа на лонгифолен (I) происходит стереохимически аномальная перегруппировка Вагнера и образуется лонгиборнилхлорид (II). Предложен ионный механизм р-ции. Кинетич. измерениями установлено, что сольволиз II— р-ция первого порядка. Сравнительная скорость сольволиза изоборнилхлорида, лонгиборнилбромида, II, борнилхлорида: 2000, 200, 1, 0,01. На основании конформационного анализа объяснено образование II, неспособность I к рацемизации, а также вычислено снижение активации энтальпии переходного комплекса в р-ции сольволиза II по отношению к III 3—5 *кал/моль*, совпадающее с найденным. В р-р 5 *г* I в равном объеме эфира пропускался сухой HCl-газ при —80°, получен II, т. пл. 59°. Нагревание 3,2 *г* II с 100 *мл* 80%-ного спирта и 3 *г* $CaCO_3$ при 100° 36 час. дает I, выход 92%. Сольволиз II идет легче, чем омыление щелочью. И. Г.

19351. Изучение эфирного масла перечной мяты. К р а б б (Etude d'une essence de menthe pipèrita. C r a b b e P.), Ingr chimiste, 1954, 36, № 195, 2—11 (франц.)

Определен состав эфирного масла перечной мяты (I) африканского происхождения (n_D^{20} 1,4612, $[\alpha]_D^{20} - 21,54°$). I фракционирован на колонне Дюпона с дефлегматором, в вакууме (17 *мм*) с последующей перегонкой полученных фракций по методу Дармуа. Дан график изменения констант в зависимости от кол-ва дистиллата. Выделены: *l*-лимонен (II), ментофуран (III), *l*-ментон (IV), *l*-ментол (V), ацетат V (VI), лактон (VII). II идентифицирован по спектру комб. расс. (СКР) и по тетрабромиду. Содержание II в I определено бромированием. III имеет т. кип. 92—94°/17 *мм*, n_D^{25} 1,4657, d_4^{20} 0,930, $[\alpha]_D^{20} + 61°$, идентифицирован по СКР, по цветным р-циям и образованию аддукта с малеиновым ангидридом, что применялось для колич. определения III. IV в небольшом кол-ве обнаружен по СКР и идентифицирован по семикарбазону, т. пл. 187°, оксиму, т. пл. 59°, 2,4-динитрофенилгидразону, т. пл. 141—142°. Количественно IV определялся оксимированием V, идентифицирован по СКР, т. пл. 42°, 3,5-динитробензоату, т. пл. 152—153°, кислому фталату, т. пл. 129—131°. Количественно V определяют ацетилированием; из маточного р-ра после кристаллизации V и омыления идентифицируют CH_3COOH в виде *n*-бромфенацилового эфира, т. пл. 84—85°. По кол-ву CH_3COOH оценено содержание VI. Хвостовые фракции (т. кип. выше 130°/17 *мм*) содержат VII, т. пл. 186°, $[\alpha]_D^{20} - 61,6°$, образуется в результате самоокисления III; VII обнаружен также в остатке после перегонки (при хроматографировании на Al_2O_3). Примерный состав I: 0,4—0,5% II, 3—3,5% III (из них 2,5% в виде VII), 18,8% IV, 64,7% V (из них 46,1% в свободном состоянии) и 26,7% VI. Н. З.

19352. Конденсация лимонена с формальдегидом и бензальдегидом в присутствии кислых катализаторов.

XUM

Ломбар, Адам (Condensation du limonène et des aldéhydes formique et benzoique en présence de catalyseurs acides. Lombard René, Adam Jean), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 10, 1216—1220 (франц.)

Показано, что при конденсации CH_2O с лимоненом (I) в присутствии $ZnCl_2$ (или $SnCl_4$, $SbCl_3$) при 100—140° образуется ~25% спиртов строения (II), трудно ацетилируемых, не образующих фталатов, нитробензоатов и фенилуретанов. Смесь 136 *г* I, 60 *г* параформальдегида, 4,5 *г* $ZnCl_2$ (или $SnCl_4$) нагревают до наступления полной гомогенности смеси, и затем еще 4—5 час. При проведении конденсации в р-ре $(CH_3CO)_2O$ не требуется предварительного обогрева, так как р-ция экзотермична. В присутствии скелетного Ni при ~20°

CH₂OH IV II CH₂OH IIIa R=H VIa R=C₆H₅ IIIб R=H VIб R=C₆H₅ IIIв R=H VIв R=C₆H₅

гидрируется только одна двойная связь II, при 100° и 120 *ат* гидрируются обе двойные связи II. Окисление хромовой к-той гидрированного II приводит к к-те с тем же числом углеродных атомов, что подтверждает структуру II. Действием HCl (к-та) на II получают внутрициклич. простой эфир, которому можно приписать одну из трех формул (**IIIa, б или в**), с запахом камфоры, очищ. через соединение с $H_4Fe(CN)_6$, т. кип. 222—225°/760 *мм*, т. кип. 87—89°/1 *мм*, n_D^{20} 1,488, d_4^{20} 0,920. Конденсацию I с CH_2O в присутствии H_2SO_4 в р-ре лед. CH_3COOH проводят при охлаждении (начальная т-ра 10—15°, конечная 0—5°), при этом обе двойные связи способны вступать в р-цию с образованием смеси спиртов II и (IV). При конденсации I с бензальдегидом (V) в присутствии $ZnCl_2$ при 100° образуется простой эфир (VI), имеющий одну из трех возможных структур (**VI а, б или в**), выход 19—23%, т. кип. 125—130°/1—2 *мм*, $[\alpha]_j$ ±216°, т. пл. 93,5° (оптически активная форма), т. пл. 62—63° (рацемич. форма); гидрированием VI в жестких условиях получают в-во $C_{17}H_{24}O$, т. пл. 52°, $[\alpha]_j$ +24,7°; окислением хромовой к-той VI образуется в-во $C_{17}H_{20}O_2$, т. пл. 168—170°, $[\alpha]_j$ +445,5°, не давшее положительной р-ции на гидроксильную и карбонильную группы. Окислением VI с помощью $KMnO_4$ получают бензойную к-ту. При действии на VI конц. спирт. р-ра HCl образуется V и I. При конденсации I с V в присутствии р-ра H_2SO_4 в CH_3COOH при 5—10° получают ~20% VI. Е. С.

19353. Стероидные соединения. Часть III. Изменение в номенклатуре. Хей, Хониман, Пил (The steroid series. Part III. Alteration to nomenclature. Hey D. H., Honeyman John, Peal W. J.), J. Chem. Soc., 1954, July, 2648—2649 (англ.)

Авторы вносят следующие изменения в номенклатуру, принятую ими ранее (см. предыдущую часть РЖХим, 1955, 3843): 3-ацетокси-17-окси-20 (α или β)-Δ^5-биснорхоленовая к-та вместо 3-ацетокси-20 (α или β)-Δ^5-прегненовая-20 к-та; 3-ацетокси-20 (α или β)-$\Delta^{5,16}$-биснорхоладиеновая к-та вместо 3-ацетокси-20 (α или β)-$\Delta^{5,16}$-прегненовая-20 к-та. А. К.

19354. Опыты по синтезу азастероидов. Часть II. Бью, Клемо (Experiments on the synthesis of azasteroids. Part II. Bew D. G., Clemo G. R.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1775—1778 (англ.)

Конденсацией первичных аминов с этиловым эфиром циклопентанон-2-карбоновой-1 к-ты (I) синтезируют N-замещ. амиды (II) этой к-ты. При этом наряду с 1-изохинолиламидом I (IIa) образуется также соответствующий иминоамид (III). Аналогичная р-ция *о*-толидина (IV) с I приводит исключительно к иминоамину (V), который при обработке H_2SO_4 циклизуется в 2,3-дигидро-4-окси-6-метилциклопента-[с]-хинолин (VI). Восстановлением VI Na-амальгамой в C_2H_5OH приготовляют 2,3, 3а, 9в-тетрагидро-4-окси-6-метилциклопента-[с]-хинолин (VII), который при дальнейшем восстановлении $LiAlH_4$ переходит в 2,3,3а, 4,5,9в-гексагидропроизводное VII (VIII). Р-ция I с 8-аминохинолином (IX), 5-аминоизохинолином (X) или IV в кипящем C_2H_5OH приводит только к соответствующим основаниям Шиффа (XI), (XII) и (XIII), которые при 250° циклизуются соответственно в 9,10-дигидро-7-окси-1,-11-диазациклопента-[b]-фенантрен (XIV), 9,10-дигидро-7-окси-3,11-диазациклопента-[b]-фенантрен (XV) и 2,3 - дигидро - 9-окси - 5 - метилциклопента - [b] -хинолин (XVI). Смесь 5,5 *г* I и 8 *г* IX нагревают при 170—180° 4 мин., получают 3,7 *г* 8-хинолиламида I, т. пл. 100—102° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. п. 232—235° (из сп.). Аналогично из 5,5 *г* I и 5 *г* X приготовляют 3,9 *г* 5-изохинолиламида I, т. пл. 120—122° (из бзл. или сп.); пикрат, т. пл. 210—214° (разл., из сп.); из 7,6 *г* I и 7 *г* 1-аминоизохинолина синтезируют смесь, из которой с помощью CH_3OH извлекают 3,7 *г* IIa, т. пл. 176—178°; пикрат, т. пл. 177—180° (из сп.). В остатке 0,6 *г* III, т. пл. 183—185° (из сп.). Аналогичная р-ция 15 *г* I и 10 *г* IV приводит к 16 *г* V, т. пл. 131—133°. Смесь 10 *г* иодметилата X и 9 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ гидрируют (150°, 80 *ат* 3 часа) в 120 *мл* CH_3OH над скелетным Ni, получают 4,9 *г* 5-амино-1,2,3,4,-тетрагидро-2-метилизохинолина, т. кип. 139—142°/0,1 *мм*; дипикрат, т. пл. 177—179° (из сп.). 8 *г* V прибавляют к охлажд. H_2SO_4 (15 *мл*). После нагревания (100°, 10 мин.), обработки льдом и подщелачивания выпадают 4,6 *г* VI, т. пл. 254—256° (из сп.). 3 *г* VI восстанавливают Na-амальгамой в C_2H_5OH до VII (2 *г*), т. пл. 129—131° (из бзл.). Восстановление 1 *г* VII $LiAlH_4$ в эфире приводит к 0,8 *г* VIII, т. кип. 109—112°/0,4 *мм*; пикрат, т. пл. 177—180° (из сп.). Смесь 5,5 *г* I и 5 *г* IX кипятят (6 час.) в спирте в присутствии следов HCl (к-та), получают 4,9 *г* XI, т. пл. 86—87° (из сп.); иодметилат, т. пл. 188—190° (из ацетона). Аналогично из I и 5 *г* X синтезируют 5,6 *г* XII, т. пл. 123—125° (из сп.); пикрат, т. пл. 189—191° (из сп.). 4 *г* XI нагревают (250°, 10 мин.) в смеси $(C_6H_5)_2O$-$(C_6H_5)_2$ и получают 2,2 *г* XIV, т. пл. 265—268° (из сп.); пикрат, т. пл. 233—237° (разл.; из сп.). При аналогичной циклизации из 5 *г* XII получают 2, 9 *г* XV, т. пл. 323—326° (из сп.); пикрат, т. пл. 265—270° (разл.; из сп.). 7,5 *г* I и 5 *г* IV аналогично XI переводят в XIII, который без очистки циклизуют в XVI, выход 3 *г*, т. пл. 307—310° (разл.; из сп.). Часть I см. РЖХим, 1953, 360. Г. С.

19355. Δ^3-Холеновая кислота. Ямасаки, Роснати, Физер, Физер (Δ^3-Cholenic acid. Yamasaki Kazumi, Rosnati Vittorio, Fieser Mary, Fieser Louis F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 12, 3308—3309 (англ.)

При пиролизе литохолевой к-ты (I) образуется к-та, которой ранее (Z. physiol. Chem., 1936, 241, 47) было приписано строение Δ^2-холеновой к-ты. Теперь установлено, что при этом образуется Δ^3-холеновая к-та (II), идентичная продукту, полученному восстановлением метилового эфира ацетата 3α- и 3β-окси-4-бромхолановых к-т (IIIa и IIIб). Авторы предполагают, что пиролиз 3α-оксикислот приводит к Δ^3-соединениям, тогда как 3β-оксикислоты дают в этих условиях Δ^2-стероиды. Окисление II OsO_4 приводит к 3β, 4β-диолу, который с CrO_3 дает литобилиановую

к-ту (IV). Обнаружено, что метиловые эфиры к-т при восстановлении $NaBH_4$ в абс. C_2H_5OH могут превращаться в этиловые эфиры. Пиролиз 3 *г* I при 320—330°/15 *мм* (1,5—2 часа) привел, после хроматографирования продукта р-ции, к 1,5 *г* II, т. пл. 154—156° (из CH_3OH), $[\alpha]_D + 18°$; метиловый эфир II (IIa), т. пл. 73—74° (из CH_3OH), $[\alpha]_D + 19°$; этиловый эфир II, т. пл. 80—81° (из сп.), $[\alpha]_D + 19°$. Бромированием II получена 3,4-дибромхолановая к-та, т. пл. 237—238°, $[\alpha]_D - 2°$; метиловый эфир, т. пл. 145—146°, $[\alpha]_D - 2°$; этиловый эфир, т. пл. 120,5—121,5° (из CH_3OH), $[\alpha]_D - 4°$. Гидрированием IIa в CH_3COOH с PtO_2 получен метиловый эфир холановой к-ты, т. пл. 87—88°, который при кипячении с абс. C_2H_5OH и HCl превратился в этиловый эфир холановой к-ты, т. пл. 93—94°, $[\alpha]_D + 19°$. Метиловый эфир 3-кето-4β-бромхолановой к-ты при восстановлении по ранее описанному методу (РЖХим, 1954, 14567) дал IIIб, т. пл. 150—151° $[\alpha]_D + 34°$, и IIIa, т. пл. 91—92°, $[\alpha]_D + 64°$, который восстанавливали Zn в абс. C_2H_5OH в IIa. При окислении OsO_4 в эфире (20°, 12 час). 360 *мг* IIa превращались в 330 *мг* метилового эфира 3β, 4β-диоксихолановой к-ты (V), т. пл. 128—129°, $[\alpha]_D + 31°$; диацетат, т. пл. 182,5—183° (из CH_3OH-ацетона), $\alpha_D + 24°$, и 40 *мг* метилового эфира 3α,4α-диоксихолановой к-ты, т. пл. 95—96°, 153—154° (сольват из водн. CH_3OH); диацетат, т. пл. 112—113° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D + 5°$. Омылением V спирт. р-ром KOH получена 3β,4β-диоксихолановая к-та (Va), т. пл. 191—192° (из водн. сп.). Окисление 150 *мг* Va с помощью CrO_3 в CH_3COOH (2 часа) привело к IV, выход 70%, т. пл. 284—285° (из CH_3COOH); триметиловый эфир, т. пл. 111—112° (из CH_3OH). $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$. А. К.

19356. Стероиды. I. Новый синтез $\Delta^{9(11)}$- и $\Delta^{7,9(11)}$-литохоленовой кислоты. Нисикава, Хагивара, Морита (ステロイドの研究(第 1 報) $\Delta^{9(11)}$ 及び$\Delta^{7,9(11)}$Litocholenic Acid の新合成法.西川正元, 萩原彦一, 森田桂), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 10, 1081—1083 (япон.; резюме англ.)

Предложен новый простой метод синтеза $\Delta^{9(11)}$-3α-оксихоленовой (I) и $\Delta^{7,9(11)}$-3α-оксихоладиеновой к-ты (II) — важных промежуточных для синтеза 11-оксистероидов. Метод синтеза I заключается в бромировании метилового эфира 3α-ацетокси-12-кетохолановой к-ты (III) до 11-бромпроизводного и восстановлении последнего по Кижнеру до I. Аналогично из метилового эфира 3α,7α-диацетокси-12-кетохолановой к-ты (IV) через 11-бромпроизводное получена II. Смесь 200 *г* холевой к-ты, 600 *мл* CH_3OH и 20 *г* HSO_3Cl оставляют на сутки при $\sim 20°$, получают метиловый эфир холевой к-ты (V), выход 170 *г*, т. пл. 150°. Растворяют 160 *г* V в 800 *мл* C_6H_6, 200 *мл* пиридина и 200 *мл* безводн. CH_3COOH, через сутки выливают в воду, из бензольного слоя выделяют 160 *г* метилового эфира 3α,7α-диацетокси-12α-оксихолановой к-ты, растворяют его в 1,6 *л* лед. CH_3COOH, добавляют р-р 31 *г* CrO_3 в 40 *мл* воды и 1,35 *л* лед. CH_3COOH, нагревают на водяной бане 1 час, отгоняют CH_3COOH, добавляют воду, получают 130 *г* IV, т. пл. 177—179° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{17} + 74,3°$ (диоксан). 20 *г* IV в 120 *мл* лед. CH_3COOH бромируют 6,5 *г* Br_2 в 120 *мл* лед. CH_3COOH при 60—70° в течение 2 час., на следующий день выливают в воду, осадок растворяют в этилацетате, промывают водой, упаривают, получают метиловый эфир 3α,7α-диацетокси-12-кето-11α-бромхолановой к-ты (VI). Смесь 7 *г* VI, 5 *мл* 80%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, 7 *г* KOH и 50 *мл* диэтиленгликоля нагревают 1 час при 130°, отгоняют избыток гидразина и воды до т-ры (в смеси) 190°, нагревают 2 часа при 190—200°, выливают в воду, подкисляют HCl, осадок растворяют в CH_3OH, отделяют масло и высаживают водой II, выход 0,7 *г*, т. пл. 202° $[\alpha]_D^{13}$ 126,6° (диоксан). $\lambda_{макс}$ (сп.) 244,5 *мμ* (lg ε 4,19); метиловый эфир, т. пл. 120°, $[\alpha]_D^{15} + 121,5°$, $\lambda_{макс}$ (сп.) 244,5 *мμ* (lg ε 4,21). Из 4,5 *г* дезоксихолевой к-ты получают (аналогично IV, но при 50—60°) метиловый эфир, т. пл. 105—110°, его ацетилируют и полученное 3-ацетоксипроизводное окисляют (CrO_3 в CH_3COOH), получают 2,4 *г* III. Из 2,4 *г* III аналогично II получают 0,3 *г* I, т. пл. 143°; метиловый эфир, т. пл. 102°. Л. Я.

19357. О стероидах. XVI. Получение и доказательство конфигурации обоих стереоизомерных 3β, 16-диоксиандростанов. Файкош, Шорм (O steroidech. XVI. Příprava a důkaz konfigurace obou stereoisomerních 3β, 16-dihydroxy-androstanů. Fajkoš Jan, Šorm František), Chem. listy, 1955, **49**, № 5, 723—730 (чеш.)

Однозначным синтезом получены ранее известные 3β, 16α-диоксиандростан (I) и 3β, 16β-диоксиандростан (II). I получен следующим путем: восстановлением 3β, 16α-диацетокси-17-кетоандростана (III) (РЖХим, 1956, 16199) получен 3β, 16α-диацетокси-17-оксиандростан (IV), который переведен в 3β, 16α-диацетокси-17-бромандростан (V), при восстановительном отщеплении брома от которого получен I. Строение V доказано омылением его в известный 3β-окси-16-кетоандростан (VI), строение I — окислением в 3,16-дикетоандростан (VII). Попытка получения I восстановлением этилентиокеталя 3β, 16α-диокси-17-кетоандростана (VIII) привела лишь к образованию 3β-оксиандростана (IX). II получен как восстановительным расщеплением 3β-окси-16β, 17β-эпоксиандростана (X) (см. сообщение XV РЖХим, 1955, 40232) в смеси с 3β, 17β-диоксиандростаном (XI), так и при восстановлении 3β-ацетокси-16-кетоандростана (XII) на Pt. Попытка получить 3β-метокси-16β-оксиандростен-5 из диацетата 3β-метокси-16β, 17β-диоксиандростена-5 (XIII) не удалась вследствие невозможности селективного омыления этого диацетата в 16β-моноацетат XIII. Описан ряд эфиров XIII и 3β-метокси 16β, 17β-диоксиандростана (XIV). Р-р 2 *г* III в 40 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют на Pt, разбавляют водой, в-во экстрагируют эфиром, после отгонки которого получают IV; выход 60%, т. пл. 188—189° (из ацетона), $[\alpha]_D^{20} + 22,3 \pm 1°$ (*c* 2,42, все α измерены в хлф.). При стоянии 24 часа 100 *мг* IV с р-ром 30 *мг* CrO_3 в CH_3COOH, удалении избытка CrO_3 метанолом, разбавлении водой и экстрагировании в-ва эфиром получено 60 *мг* III с т. пл. 182—183° (из бзл.), $[\alpha]_D^{20} + 54 \pm 1°$ (*c* 2,73). При ацетилировании 100 *мг* IV смесью $(CH_3CO)_2O$ и пиридина получено 90 *мг* 3β, 16α, 17β-триацетоксиандростана, т. пл. 170—171° (из сп.), $[\alpha]_D^{20} - 59 \pm 2°$ (*c* 2,38). 620 *мг* IV кипятят 20 мин. с 30 *мл* C_6H_6 и 500 *мг* трифенилфосфитдибромида (РЖХим, 1955, 23792), разбавляют эфиром, промывают бикарбонатом и водой и после отгонки эфира хроматографируют на 20 *г* Al_2O_3, причем смесь петр. эфира и C_6H_6 (3 : 1) вымывает V, выход 40%, т. пл. 130—135° и 153—154° (из сп.), $[\alpha]_D^{20} + 17 \pm 1°$ (*c* 2,72). Р-р 200 *мг* V и 200 *мг* KOH в 20 *мл* CH_3OH кипятят 48 час., CH_3OH отгоняют, эфирный р-р остатка промывают водой и упаривают, получают VI, выход 60%, т. пл. 186—187° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{20} - 188 \pm 2°$ (*c* 2,16). Р-р

XUM

200 *мг* V в 15 *мл* спирта гидрируют 12 час. с 600 *мг* 5%-ного $Pd/CaCO_3$, спирт отгоняют, а остаток кипятят 48 час. с р-ром 200 *мг* KOH в 20 *мл* CH_3OH, от полученной при этом смеси I и VI, проацетилированной как обычно, отделяют VI реактивом Жирара Т, а в остатке получают диацетат I, выход 77%, т. пл. 176—177° (из сп.), $[\alpha]_D^{20}$ —35,5 ± 1° (*c* 2,39). При кипячении 2 часа смеси 200 *мг* диацетата I, 400 *мг* K_2CO_3, 2 *мл* воды и 10 *мл* спирта, отгонке спирта и извлечении в-ва этилацетатом получен I, выход 78%, т. пл. 192—193° (сублимирование) $[\alpha]_D^{20}$ — 11 ± 1° (*c* 1,9; в сп.). Бензоилирование I бензоилхлоридом (XV) в пиридине приводит к 3β, 16α-дибензоилоксиандростану, выход 77%, т. пл. 183—185° (из сп.), $[\alpha]_D^{20}$ + 8,8 ± 1° (*c* 2,57). При окислении 500 *мг* I (как IV в III) получено 300 *мг* VII, т. пл. 158—159° (из бзн.), $[\alpha]_D^{20}$ —162 ± 2° (*c* 2,85), который получен также окислением II. Сухой HCl (газ) вводят (1,5 часа, 0°) в р-р 800 *мг* III, 2 *мл* этандитиола и 1 *г* Na_2SO_4 в 4 *мл* диоксана, разбавляют эфиром, эфирный р-р промывают 5%-ным NaOH и водой, упаривают и получают VIII, выход 65%, т. пл. 118—119° (из ацетона + пиридин), $[\alpha]_D^{20}$ —79 ± 2° (*c* 2,38). При кипячении 5 час. р-ра 300 *мг* VIII в 30 *мл* диоксана с 4 *г* скелетного Ni получено 90 *мг* IX, т. пл. 89—90° (из сп.), $[\alpha]_D^{20}$ —8,6 ± 1° (*c* 1,63). Смесь 650 *мг* X, 40 *мл* диоксана и 200 *мг* $LiAlH_4$ нагревают 15 час. при 80°, разбавляют эфиром, разлагают разб. H_2SO_4, промывают бикарбонатом и после отгонки эфира кристаллизацией из CH_3OH выделяют 30 *мг* XI, остаток бензоилируют XV в пиридине и смесь дибензоатов хроматографируют на 60 *г* Al_2O_3; смесь C_6H_6 с петр. эфиром вымывают 55 *мг* дибензоата II, т. пл. 191—192° (из сп.), $[\alpha]_D^{20}$ —14 ± 1° (*c* 2,63), а бензолом—дибензоат XI (65 *мг*), т. пл. 194—195° (из сп.). При гидрировании 500 *мг* XII в 10 *мл* CH_3COOH с 200 *мг* PtO_2, с последующим ацетилированием получен диацетат II, выход 70%, т. пл. 107—108°, $[\alpha]_D^{20}$ —8,5 ± 1° (*c* 3,55). Смесь 540 *мг* диацетата II, 15 *мл* спирта, 400 *мг* K_2CO_3 и 3 *мл* воды кипятят 2 часа, получают II, выход 75%, т. пл. 180—181° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{20}$ —5,7 ± 1° (*c* 3,52, в сп.). При гидрировании 650 *мг* 3β-метокси-16-кето-17β-ацетокси-Δ^5-андростена в 15 *мл* этилацетата и 10 *мл* спирта на 10 *г* скелетного Ni получен 17β-ацетат XIII, выход 60%, т. пл. 156—157° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{20}$ —38,5 ± 1° (*c* 2,34). Кипячение 2 часа 300 *мг* 17β-ацетата XIII с 15 *мл* CH_3OH, 2 *мл* воды и 300 *мг* K_2CO_3 приводит к XIII, выход 80%, т. пл. 183—184° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{20}$ —65,5 ± 1° (*c* 2,75). При обычном бензоилировании 17β-ацетата XIII получают 17β-ацетат-16β-бензоат XIII, выход 78%, т. пл. 129—130° (из CH_3OH, бзн.), $[\alpha]_D^{20}$ + +15,4° ± 1° (*c* 3,35), а при этерификации того же ацетата гексагидробензоилхлоридом в пиридине получают 3β-метокси-16β-гексагидробензоилокси-17β-ацетокси-Δ^5-андростен, выход 50%, т. пл. 144—145° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{20}$ —20,2 ± 1° (*c* 2,1). Р-р 100 *мг* XIII в 10 *мл* 1,5%-ного HCl в ацетоне оставляют на 30 мин. при 20°, выливают в 2%-ный бикарбонат и через 10 мин. отсасывают ацетонид XIII, выход 80%, т. пл. 146—147° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{20}$ —29,2 ± 1° (*c* 2,32). При гидрировании 844 *мг* 17β-ацетата XIII в 20 *мл* CH_3COOH с PtO_2 получают 17β-ацетат XIV, выход 60%, т. пл. 162—164° (из CH_3OH, затем бзн.), $[\alpha]_D^{20}$ + 27 ± 1° (*c* 1,85). Гидрирование 460 *мг* 17β-ацетата-16β-бензоата XIII в 5 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* спирта на PtO_2 приводит к 17β-ацетату-16β-бензоату XIV, выход 35%, т. пл. 119—120° (из CH_3OH). При гидрировании 100 *мг* XIII с PtO_2 в CH_3COOH получают 60 *мг* XIV, т. пл. 187—188° (из CH_3OH). Р-р 230 *мг* 17β-ацетата XIV и 0,03 *мл* пиридина в 1,5 *мл* $CHCl_3$ вносят за 10 мин. при —18° в р-р 0,03 *г* PBr_3 в 2 *мл* $CHCl_3$ и оставляют на 24 часа при 20°, разбавляют эфиром, промывают бикарбонатом и упаривают, получают 3β-метокси-16α-бром-17β-ацетоксиандростан, т. пл. 109—110° (из сп.), $[\alpha]_D^{20}$ —41 ± 1° (*c* 1,74).

И. К.

19358. Приготовление и реакции стероидных $\Delta^{17(20)}$-енолацетатов. **Андерсон, Гаррет, Линколн, Нейтан, Хогг** (Preparation and reactions of steroidal $\Delta^{17(20)}$-enol acetates. Anderson Hugh V., Garrett Edward R., Lincoln Frank H., Jr, Nathan Alan H., Hogg John A.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 3, 743—746 (англ.)

Исследовано взаимодействие прегнанол-3α-диона-11,20 (I) с $(CH_3CO)_2O$ в кипящем $CH_3C_6H_5$ в присутствии сульфосалициловой к-ты (ССК) или *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$. При этом при действии 1 моля $(CH_3CO)_2O$ образуется ацетат I (II), а р-ция с 2 молями $(CH_3CO)_2O$ приводит к 3,20-диацетату $\Delta^{17,(20)}$-прегнендиол-3α, 20-она-11 (III). Предложен метод определения степени ацетилирования по кол-ву образовавшейся CH_3COOH: пробу, взятую из отгона от реакционной смеси, разбавляют абс. CH_3OH, а затем титруют 0,1 н. р-ром CH_3ONa в абс. CH_3OH по фенолфталеину. Непрореагировавший $(CH_3CO)_2O$ при этом переходит в метилацетат. Последний омыляется р-ром NaOH. Избыток NaOH титруют 0,1 н. р-ром HCl, а затем по разности определяют кол-во образовавшейся CH_3COOH. Приведены кривая и логарифмич. кривая зависимости образования CH_3COOH от продолжительности р-ции. Показано, что наиболее эффективным катализатором является ССК. Строение III подтверждено следующими данными: обработка III CH_3COOOH приводит к соответствующей 17α, 20-окиси (IV), которая при щел. гидролизе переходит в известный прегнандиол 3α, 17α-дион-11,20 (V). Восстановлением III $LiBH_4$ получают смесь прегнандиол-3α, 20β-она-11 (VI) с 3-ацетатом VI (VII). Обработка V N-бромсукцинимидом приводит к ацетату 17-бромпрегнанол-3α-диона-11,20 (VIII). Ацетилированием 3,29 *г* I (кипячение 12 час.) в присутствии ССК получают продукт (3,28 *г*), который хроматографируют на флоризиле. 5%-ным р-ром ацетона в технич. гексане вымывают III, т. пл. 130,5—131,5°, $[\alpha]_D$ + 56° (хлф.). Гидролизом III (разб. к-та) приготовляют II, т. пл. 134,5—136° (из гексана-эф. и водн. CH_3-OH). 0,4 *г* III окисляют CH_3COOOH при 20°, получают IV, т. пл. 128—130° (из технич. гексана). Р-р 0,3 *мг* IV в 10 *мл* CH_3OH обрабатывают 6 *мл* 0,73 н. водн. р-ра NaOH и выделяют V, выход 82% (считая на III), т. пл. 201—204° (из бзл.), $[\alpha]_D$ + 62° (ацетон).

Аналогично триацетат $\Delta^{9,17}$-прегнадиентриола-3α, 11,20 превращают в V, выход 78,5%, 0,416 *г* III восстанавливают $LiBH_4$ в тетрагидрофуране. Маслообразный продукт р-ции растворяют в горячем C_6H_6, выпадает 160 *мг* VI, т. пл. 234—235° (из этилацетата). Остаток хроматографируют на флоризиле. 8%-ным р-ром ацетона в технич. гексане вымывают 69 *мг* VII, т. пл. 200—201°, ИК-спектр: 1250, 1685, 1735, 3543 *см*$^{-1}$. 1,92 *г* III обрабатывают (1,5 часов 20°) 855 *мг* N-бромсукцинимида в 150 *мл* *трет*-C_4H_9OH в присутствии 55 *мл* 1 н. р-ра H_2SO_4 и получают VIII, выход 63%, т. пл. 174—175° (из этилацетата-технич. гексана), $[\alpha]_D$ —5° (в хлф.).

Г. С.

19359. Частичный синтез томатидина. Юле, Мур (The partial synthesis of tomatidine. Uhle Fre-

derick C., Moore James A.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 24, 6412—6413 (англ.)

Продолжена работа по превращению стероидных сапогенинов в стероидные алкамины (РЖХим, 1954, 30644; 1955, 34578). Подтверждено предположение, что при $C_{(25)}$ у томатидина (I) существует L-конфигурация и полученный из псевдосарсасапогенина алкамин является 5β-эпимером I. Взаимодействием псевдонеотигогенина (II) с толуолсульфохлоридом в пиридине и продукта р-ции с NaJ в диэтилкетоне получено $C_{(27)}$-фталимидопроизводное, т. пл. 98—100°, $C_{35}H_{47}NO_4$, которое обработано гидразином (в сп.) и затем фосфорной к-той, получено I. Идентичность синтезированного продукта с естественным подтверждена ИК-спектром и т-рой плавления смеси; хлоргидрат, т. пл. 265—270°, $[\alpha]^{25}_D$ —5,3° (*c* 0,254; в CH_3OH). II получен из неотигогенина, при окислении которого (РЖХим, 1956, 13022) была выделена L-2-метилглутаровая к-та, это определяет конфигурацию $C_{(25)}$ в молекуле I. Предложено наиболее вероятное частичное строение I. Л. Ш.

19360. Исследование веществ, содержащихся в безвременнике. I. Выделение O-деметил-N-метилдезацетилколхицина. Мюллер, Белле (Recherches sur les constituants du Colchique. I.— Séparation d'une O-déméthyl N-méthyl désacétyl-colchicine. Muller Georges, Bellet Paul), Ann. pharmac. franc., 1955, **13**, № 2, 81—84 (франц.)

Из семян безвременника выделен новый алкалоид $C_{20}H_{23}O_5N$ (I), т. пл. 131° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ —109° (*c* 1; хлф.), являющийся O-деметил-N-метилдезацетилколхицином. I — первое фенольное основание, выделенное из безвременника. 150 *кг* измельченных семян обезжирены петр. эфиром и экстрагированы 70%-ным спиртом. После отгонки спирта водн. фазу извлекли $CHCl_3$, экстракт обработали 1 н. HCl. Кислую вытяжку нейтрализовали бикарбонатом и извлекли $CHCl_3$, который обработали 0,1 н. NaOH. Из щел. р-ра выделили 5,9 *г* смеси алкалоидов, последние хроматографировали на 150 *г* нейтр. Al_2O_3; получили 3,4 *г* I, кристаллизуется с молекулой CH_3OH; O,N-диацетат $C_{24}H_{27}O_7N$, т. пл. 223° (из этилацетата), $[\alpha]_D$—229° (*c* 0,5, хлф.). 580 *мг* I в 52 *мл* H_2O и 6 *мл* 2 н. HCl нагревали при 100° 2 часа. После нейтр-ции бикарбонатом извлекали смесью $CHCl_3$-CH_3OH (2 : 1). После отгонки р-рителей остаток бензоилировали, получили трибензоат O-деметил-N-метилдезацетилколхицеина, $C_{40}H_{33}O_8N$, т. пл. 231—232° (из этилацетата), $[\alpha]_D$ —272° (*c* 0,5; хлф.). При метилировании I CH_2N_2 получили известный N-метилдезацетилколхицин. В. К.

19361. Исследование веществ, содержащихся в безвременнике. II. Обнаружение в семенах вещества, содержащего серу. Белле, Мюллер (Recherches sur les constituants du Colchique. II.— Identification d'une substance soufrée dans un lot de semences. Bellet Paul, Muller Georges), Ann. pharmac. franc., 1955, **13**, № 2, 84—87 (франц.)

Из образца семян безвременника (*Colchicum autumnale* L.), собранных в Югославии, наряду с колхицином выделено, в кол-ве 3 *г* на 100 *кг* семян, основание содержащее серу, $C_{22}H_{25}O_4NS_2$, т. пл. 265—267°, $[\alpha]_D$—366° ±3° (*c* 1; хлф.). Приведен УФ-спектр. В-во растворимо в $CHCl_3$, диоксане, диметилформамиде, C_6H_6 и ацетоне, нерастворимо в эфире и спирте, а также в воде с нейтр., кислой или щел. р-циями. Не изменяется при кипячении с конц. HCl. Экстракцию проводили, как описано ранее (см. реф. 19360); алкалоид выделили из фракции нефенольных оснований. В. К.

19362. Дегидрирование иохимбана и аллоиохимбана. Получение семпервирина. Ле-Ир, Гутарель, Жано (Déshydrogénation du yohimbane et de l'alloyohimbane. Obtention de la sempervirine. Le Hir Alain, Goutarel Robert, Janot Maurice-Marie), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 6, 866—868 (франц.)

Изучено дегидрирование (—)-иохимбана (I) и (—)-аллоиохимбана (II). Ранее было показано (Witkop B., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 2559), что строение I соответствует *транс*-декагидроизохинолину (III) (циклы *D* и *E*), а II — *цис*-декагидроизохинолину (IV). Дегидрированием I и II нейтр. Pd/C ранее получен нобирин (V) с раскрытием кольца *D*. Авторы применили для дегидрирования I и II кислый Pd/C, который в ряду коринантеана приводит к образованию октадегидрированных производных (Schwyzer R., Helv. chim. acta, 1952, **35**, 867), и получили в обоих случаях также V. Применив вместо I и II их хлоргидраты, как было описано ранее (РЖХим, 1956, 14086), они получили тетрадегидроиохимбан (VI) из хлоргидрата I и семпервирин (VII) из хлоргидрата II. Наблюдается также и частичное превращение II в V. Различие в поведении I и II является подтверждением конфигурации циклов *D* и *E* этих изомеров, так как ранее (Witkop B., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2617) было установлено, что IV дегидрируется в тетрагидроизохинолин легче, чем III. Хлоргидрат I, т. пл. 295° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}_D$ —51° (*c* 0,42; CH_3OH); хлоргидрат II, т. пл. 292° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}_D$ —96° (*c* 0,45; CH_3OH). 335 *мг* хлоргидрата II и 700 *мг* катализатора (см. предыдущую ссылку) нагревали 6 мин. при 280° и после отделения слабых оснований получили 100 *мг* кристаллич. хлоргидрата, который был превращен в перхлорат VI, т. пл. 252° (разл.; из водн. ацетона), $[\alpha]^{17}_D$ + 71° (*c* 0,26; ацетон). Дегидрирование 500 *мг* хлоргидрата II проведено аналогичным путем, при отделении слабых оснований выделено 53 *мг* V, т. пл. 217°; далее получено 200 *мг* перхлората VII. Приведены кривые УФ-спектров перхлоратов VI и VII и кривая ИК-спектра перхлората VII. В. М.

19363. Алкалоиды *Rauwolfia*. XVII. 3-*эпи*-α-иохимбин. Бейдер, Диккел, Хьюбнер, Лукас, Шлитлер (Rauwolfia alkaloids. XVII. 3-epi-α-yohimbine. Bader F. E., Dickel D. F., Huebner C. F., Lucas R. A., Schlittler E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3547—3550 (англ.)

Из *Rauwolfia serpentina* ранее выделен «алкалоид 3078» (РЖХим, 1955, 52051), который, как теперь установлено, является 3-*эпи*-α-иохимбином (I). Выделены 2 формы I с т. пл. 125—128° и 181—183°, которые легко переходят друг в друга и имеют идентичные

ИК- и УФ-спектры. Омылением **I** получена к-та (**II**), которая при метилировании CH_2N_2 превращается в **I**. При дегидрировании **I** образуются иобирин (**III**) и тетрабирин (**IV**), что подтверждает наличие в молекуле **I** пятициклич. кольцевой системы, присущей изомерам иохимбина. При дегидрировании 3-*эпи*-α-иохимбилового спирта (**V**) получают метилиобирин (**VI**), идентичный с **VI**, полученным из иохимбилового спирта (Karrer P. и др., Helv. chim. acta, 1952, **35**, 865), что подтверждает положение карбометоксигруппы при $C_{(16)}$. Положение гидроксильной группы определяется превращением **I** в 3-*эпи*-аллоиохимбон (**VII**) при окислении **I** по Оппенауеру. Восстановлением **VII** получены 3-*эпи*-аллоиохимбан (**VIII**) и аллоиохимбан (**IX**), последний возникает в результате изомеризации под влиянием щелочи в процессе восстановления. **I** отличается от α-иохимбина (**X**) конфигурацией $C_{(3)}$, что подтверждается превращением **I** в **X**: окислением **I** $Pb(CH_3COO)_4$ получают ангидросоединение, в котором отсутствует асимметрия у $C_{(3)}$ и которое восстановлением $NaBH_4$ переводят в **X**.

I R=$COOCH_3$; R'=OH
II R=COOH, R'=OH
V R=CH_2OH, R'=OH
VIII R=R'=H

Получены O, N-диацетил-**I** (**XI**), O-ацетил-**I** (**XII**), O, N-дибензоил-**I** (**XIII**), 0, 3, 4, 5-триметоксибензоил-**I** (**XIV**), O-*n*-тозилат-**I** (**XV**). **I** и все его производные не обладают фармакологич. резерпиноподобными свойствами. 40 *кг* корней *R. serpentina* извлекают CH_3OH, экстракт упаривают, остаток обрабатывают водой. Водн. р-р нейтрализуют до pH 7 и экстрагируют 20 *л* эфира, содержащего 10% CH_3OH; подщелачивают до pH 9,2 и экстрагируют вновь 20 *л* эфира, содержащего 10% CH_3OH. Из последнего эфирного р-ра алкалоиды извлекают 2 н. HCl. Из водн. р-ров при 5° выделяется хлоргидрат аймалина. Из маточных р-ров основания выделяют при подщелачивании NH_4OH, получают осадок (**XVI**), выход 150 *г*. 7 *г* **XVI** в 50 *мл* C_6H_6 хроматографируют на 200 *г* Al_2O_3, вымывают C_6H_6, C_6H_6 + + ацетон, затем CH_3OH. При вымывании CH_3OH получают 1,5 *г* **I**, $C_{21}H_{26}O_3N_2$, т. пл. 124—128° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{26}$ —96° (*c* 1; C_5H_5N), —88° (*c* 1; хлф.). Повторной хроматографией 2,5 *г* **I** на 75 *г* Al_2O_3, вымыванием $CHCl_3$ при добавлении возрастающих кол-в CH_3OH получают две кристаллич. формы с т. пл. 124—125° и 181—183°; хлоргидрат, **I**, т. пл. 235—240°, $[\alpha]_D^{26}$ —75° (*c* 1; H_2O); подметилат, т. пл. 234—238° (разл.), $[\alpha]_D^{25}$ —28° (*c* 1; сп.); гидразид **II**, т. пл. 288—295° (разл.), $[\alpha]_D^{26}$ —93° (*c* 0,5; C_5H_5N). 5 *г* **I** нагревают 2 часа с 200 *мл* 1 н. р-ра KOH в CH_3OH, выделяют хлоргидрат **II**, выход 1,6 *г*, т. пл. 255—258°, $[\alpha]_D^{26}$ —89° (*c* 1; вода). 2 *г* $LiAlH_4$ прибавляют к суспензии 2 *г* **I** в 150 *мл* эфира, получают **V**, выход 1,2 *г*, т. пл. 239—242°, $[\alpha]_D^{26}$ —9° (*c* 1; сп.). 0,3 *г* **I** и 0,3 *г* Se нагревают 10 мин. при 245°, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3, вымывая C_6H_6, затем эфиром, получают **III**, выход 8 *мг*, и **IV**, выход 13 *мг*, **IV**, т. пл. 166—168° (из бзл.). 1 *г* **V** и 1 *г* Se нагревают 10 мин. при 250—260°, получают 10 *мг* **VI**. 4 *г* **I** сушат отгонкой азеотропной смеси с 200 *мл* ксилола, добавляют 20 *г* фенолята алюминия и 100 *мл* циклогексанона, кипятят 18 час., получают **VII**, выход 0,7 *г*, сублимируют при 150—160°/0,002 *мм*, т. пл. 247—250°, $[\alpha]_D^{26}$ + 163° (*c* 1; C_5H_5N). 0,54 *г* **VII**, 5 *мл* диэтиленгликоля, 0,5 *мл* гидразина (100%) и 0,7 *г* KOH нагревают 2 часа при 210°, выделяют **VIII** (0,14 *г*) и **IX** (0,17 *г*). **VIII**, т. пл. 216—218° (из ацетона), $[\alpha]_D^{22}$ + 90° (*c* 1; сп.), + 105° (*c* 1; хлф.), ИК-спектр идентичен со спектром *dl*-3-эпиаллоиохимбана. **IX**, т. пл. 154—156° (из ацетона), $[\alpha]_D^{25}$ —162° (*c* 1; C_5H_5N). ИК-спектр идентичен со спектром *dl*-аллоиохимбана. Через р-р 0,5 *г* **VII** и 2,5 *мл* этандитиола в 20 *мл* лед. CH_3COOH пропускают HCl (газ) 15 мин., смесь оставляют при ~ 20° на 12 час., осадок отделяют, промывают эфиром, получают хлоргидрат тиокеталя, выход 0,49 *г*, т. пл. 318—320°. 0,3 *г* хлоргидрата тиокеталя растворяют в 15 *мл* воды и 30 *мл* CH_3OH и обрабатывают р-ром аммиака. Получают этиленмеркапталь $C_{21}H_{26}N_2S_2$, выход 0,17 *г*, т. пл. 155—158°. 0,2 *г* этиленмеркапталя в 50 *мл* спирта нагревают 4 часа с 1,5 *г* скелетного Ni, получают **VIII**, выход 17 *мг*. 120 *мл* 0,051 *M* р-ра $Pb(CH_3COO)_4$ в CH_3COOH прибавляют по каплям к р-ру 1 *г* **I** в 25 *мл* CH_3COOH при 60° за 2 часа. Выделяют хлоргидрат *ру*-тетрадегидро-α-иохимбина (**XVII**), выход 0,7 *г*; рейнекат, т. пл. 230—235° (разл.; из водн. ацетона). К р-ру 0,3 *г* **XVII** в 20 *мл* CH_3OH прибавляют 0, 3 *г* $NaBH_4$ и кипятят 1 час, получают **X**, выход 0,15 *г*. 3 *г* **I**, 3 *г* CH_3COONa и 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 3 часа, получают **XI**, выход 270 *мг*, т. пл. 194—196° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{26}$ —102° (*c* 1; C_5H_5N). Из маточного р-ра получают **XII**, выход 1,3 *г*, т. пл. 179,5—181° (из бзл.), $[\alpha]_D^{26}$ —124° (*c* 1; C_5H_5N), —110° (*c* 0,6; хлф.). 5 *г* **I**, 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 40 *мл* C_5H_5N выдерживают 3 недели при 5°, получают **XII**, выход 5,3 *г*, 5 *г* **I**, 40 *мл* C_5H_5N и 10 *мл* C_6H_5COCl выдерживают 6 недель при 5°, получают **XIII**, выход 3,4 *г*, т. пл. 230—231° (из водн. ацетона); $[\alpha]_D^{25}$ + 63° (*c* 1; хлф.); хлоргидрат, т. пл. 246—248°. 5 *г* **I**, 40 *мл* C_5H_5N и 10 *г* 3, 4, 5-$(CH_3O)_3C_6H_2COCl$ выдерживают 8 дней при 5°. Продукт р-ции хроматографируют из C_6H_6 на 50 *г* Al_2O_3. При вымывании C_6H_6 + ацетон получают **XIV**, выход 2,3 *г*, т. пл. 222—226° (из сп.), $[\alpha]_D^{26}$ —53° (*c* 1; сп.). 5 *г*. **I**, 40 *мл* C_5H_5N и 10 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ выдерживают 2 недели при 5°, получают **XV**, выход 3,4 *г*, т. пл. 167—172°, $[\alpha]_D^{24}$ + 178° (*c* 1; C_5H_5N), + 182° (*c* 1; хлф.). Сообщение XVI см. РЖХим, 1956, 16218. Ю. М.

19364. Алкалоиды *Rauwolfia*. XVIII. Строение дезерпидина и резерпина. Мак-Филлами, Дорфман, Хьюбнер, Шлитлер, Сент-Андре (*Rauwolfia* alkaloids. XVIII. On the constitution of deserpidine and reserpine. MacPhillamy H. B., Dorfman L., Huebner C. F., Schlittler E., St. André A. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 1071—1072 (англ.)

Исследовано строение дезерпидина (**I**) (см. РЖХим, 1956, 16218) и установлена его связь с α-иохимбином (раувольсцином) (**II**) и резерпином (**III**). При обработке тозилового эфира метилдезерпидата (**IV**) LiBr получено бромпроизводное $C_{22}H_{27}BrN_2O_3$ (**V**), т. пл. 178—182°, содержащее галоид у $C_{(18)}$ Восстановлением Zn в CH_3COOH **V** превращено в 18-дезоксисоединение (**VI**) $C_{22}H_{28}O_3N_2$, т. пл. 272—275°. После омыления с помощью HBr. и последующей этерификации CH_2N_2 получен **II**. При обработке **IV** $LiAlH_4$ получен дезерпидинол $C_{21}H_{28}O_2N_2$ (**VII**), т. пл. 232—236°, который после омыления OCH_3-группы дал раувольсциниловый спирт $C_{20}H_{26}O_2N_2$ (**VIII**), т. пл. 229—231°, образующийся также при восстановлении **II**. Найдено, что **III**, метилрезерпат, резерпиндиол (**IX**), резерпинол также как и **I** и его производные при действии к-т или оснований претерпевают эпимеризацию у $C_{(3)}$. Из **IX** при изомеризации получен 3-*изо*-резерпиндиол $C_{22}H_{30}O_4N_2 \cdot 0,5\ H_2O$ (**X**), т. пл. 220—222°,

диацетат $C_{26}H_{34}O_6N_2$, т. пл. 210—212°. Факт эпимеризации у $C_{(3)}$ установлен получением **X** другим путем. После окисления **IX** $Pb(CH_3COO)_4$ выделен тетрадегидрорезерпиндиол (**XI**) в виде хлоргидрата $C_{22}H_{27}N_2O_4Cl \cdot 0{,}5H_2O$, т. пл. 280—282°, $\lambda_{макс}$ 251—2 *мμ* (lg ε 4,52), 325 *мμ* (lg ε 4,43); **XI** восстановлен $NaBH_4$ в **X**. Отсюда **I** и **III** являются производными 3-*эпи*-α-иохимбина. *цис*-Положение заместителей в кольце *E* следует из легкости образования γ-лактона из резерпиновой и дезерпидиновой кислот и реакций отщепления этих заместителей (РЖХим, 1955, 18862)

I R = $COOCH_3$, R′ = OCH_3, R″ = =3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2CO$ —, R‴ = H; II R = $COOCH_3$, R′ = OH, R″ = H, R‴ = H; III R = $COOCH_3$, R′ = =OCH_3, R″ = 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2CO$ —, R‴ = OCH_3; IV R = $COOCH_3$, R′ = OCH_3, R″ = *n*-$CH_3C_6H_4SO_2$, R‴ = H; V R = $COOCH_3$, R′ = = OCH_3, R″ = Br, R‴ = H; VI R = $COOCH_3$, R′ = OCH_3, R″ = R‴ = H; VII R = CH_2OH, R′ = OCH_3, R″ = R‴ = H; VIII R = CH_2OH, R′ = OH, R″ = R‴ = H; IX R = CH_2OH, R′ = OCH_3, R″ = OH, R‴ = OCH_3; X R = CH_2OH, R′ = OCH_3, R″ = OH, R‴ = OCH_3.

I, III, IV, V, VI, VII, IX имеют α-конфигурацию у $C_{(3)}$; **II, VIII, X** имеют β-конфигурацию у $C_{(3)}$. Т. П.

19365. Алкалоиды *Rauwolfia serpentina* Benth. V.Ресциннамин. Клос, Дрейпер, Келлер (Alkaloids of *Rauwolfia serpentina* Benth. V. Rescinnamine. Klohs M. W., Draper M. D., Keller F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2241—2243 (англ.)

Из *Rauwolfia serpentina* выделен новый алкалоидресциннамин (**I**) (предварительное сообщение см. РЖХим, 1955, 52053). 5 *г* смеси оснований растворяли в C_6H_6, хроматографировали на 100 *г* Al_2O_3, вымывали $CHCl_3$ и $CHCl_3$ + 1% CH_3OH, получили 0,7 *г* **I**, т. пл. 238—239° (в вакууме; из водн. ацетона), $[\alpha]^{24}_D$ —97±2° (*c* 1,0; хлф.). 0,5 *г* омыляли 3 *мл* 12 н. NaOH (нагревание 45 мин.), выход 3,4,5-триметоксикоричной к-ты (**II**) 135 *мг*, выход хлоргидрата резерпиновой к-ты 317 *мг*. 2 *г* **II** в 100 *мл* C_6H_6 кипятили 2,5 часа с 5 *мл* $SOCl_2$, р-ритель и $SOCl_2$ отгоняли, добавляли 1 *г* метилрезерпата в 50 *мл* безводн. C_5H_5N, встряхивали 16 час. при 20°, выход **I** 1,1 *г*. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 52054. А. Б.

19366. Строение аймалина. Финч, Хобсон, Робинсон, Шлитлер (The structure of ajmaline. Finch F. C., Hobson J. D., Robinson Robert, Schlittler E.), Chemistry and Industry, 1955, № 23, 653—654 (англ.)

Предложена новая ф-ла аймалина (**I**). При дегидрировании дигидродезоксиаймалина (10%-ный Pd/C, 325°; 1,5—2 часа) наряду с карболиновыми производными получено основание $C_{20}H_{24}N_2$; пикрат, т. пл. 172°, [УФ-спектр типа 2-(2′-пиридил)-индола], возможно, N-метилальстирин, содержащий 1 C_2H_5- и 2 CH_3-группы в положениях 4′, 5′ и 6′ пиридинового кольца. Дезоксиаймалин при этих условиях образует замещ. индолы и карбазолы, а также небольшое кол-во альстирина; пикрат, т. пл. 210—212°. Устойчивость $N_{(b)}$-метилаймалина к действию кипящей щелочи исключает *трет*-OH при $C_{(a)}$ (отсутствие альдольной группировки > C(OH)-$CH(C_2H_5)CHO$). **I** образует только монооксим, т. е. содержит одну карбиноламинную группу, поэтому *трет*-OH также не может находиться в положении $C_{(b)}$ [**I** не содержит систему > C(OH)—N—C(OH)]. Следовательно, единственно возможным является положение OH при $C_{(c)}$-атоме триптаминной цепи. А. Б.

19367. О кураре-алкалоидах из калебасс. Сообщение 16. О С-курарине. Предварительное сообщение. Филипсборн, Шмид, Каррер (Zur Kenntnis des C-Currarins. Vorläufige Mitteilung. 16. Mitteilung über Curare-Alkaloide aus Calebassen. Philipsborn W. von, Schmid H., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 4, 1067—1072(нем.)

Хлорид С-курарина $C_{20}H_{21}N_2^+$ (**I**) при нагревании со щелочами переходит в дитретичное эфирное основание $C_{40}H_{42}ON_4$ (**II**), которое с Na + $C_5H_{11}OH$ дает тетрагидропроизводное (**III**), последнее при каталитич. гидрировании образует октагидропроизводное (**IV**). **I** содержит 1 C—CH_3-группу в виде группировки >C = CH — CH_3. При переходе **I** в **II** С — CH_3-группа исчезает и образуются, по всей вероятности, 4 винильные группы. Согласно ИК-спектру **II** имеет 2—CH = CH_2 и 2 >C = CH_2-группы. **III** содержит 3—4 C—CH_3-группы и не больше 1 >C=CH_2-группы, имеет группировки >C = CH — CH_3 и —C(—)—CH_2CH_3. **IV** содержит 4 C—CH_3-группы, но не содержит винил- и CH_3CH-C <-групп. Сравнительный анализ УФ- и ИК-спектров **I, II, III, IV** и способность **II** к диеновому синтезу с малеиновым ангидридом позволили авторам предложить приведенные частичные ф-лы **I, II, III, IV**.

I: — $N^+(CH_3)$ — CH_2; >C—C = $CHCH_3$
II: >NCH_3; >C—C(=CH_2) — CH = CH_2
IIIa: >NCH_3; >C—C(=CH_2)CH_2CH_3
IIIб: >NCH_3; >C—C(CH_3) = $CHCH_3$
IV: >NCH_3; >C—CH(CH_3)CH_2CH_3

Наличие O в молекулах **II, III, IV** свидетельствует еще о другой р-ции, не затрагивающей индолениновый хромофор. В случае симметричного строения эфирных оснований **III** представляет собой неразделимую смесь. Аналогичная структура содержится, повидимому, в алкалоидах флуорокурине и мавакурине; эта группировка, вероятно, является источником β-этилпиридина при перегонке нормавакурина с Zn-пылью. Сообщение 15 см. РЖХим, 1956, 16221. Л. М.

19368. Новые работы по алкалоидам кураре (главным образом калебасс-кураре) и по алкалоидам коры *Strychnos*. Каррер, Шмид (Neuere Arbeiten über Curare, insbes. Calebassen-curare und Alkaloide aus *Strychnos*-Rinden. Karrer P., Schmid Hans), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 14/15, 361—373 (нем.)

Обзор. Библ. 55 назв. В. Ш.

19369. Алкалоиды *Cryptocarya bowiei* (Hook.) Druce. Юинг, Хьюз, Ритчи, Тейлор (The alkaloids of *Cryptocarya bowiei* (Hook.) Druce. Ewing Jean, Hughes G. K., Ritchie E., Taylor W. C.), Austral. J. Chem., 1953, **6**, № 1, 78—85 (англ.)

Из коры *Cryptocarya bowiei* (Hook.) Druce, растущего в виде кустарника на севере Нового Южного Уэльса и на юге Квинсленда, выделен в виде иодида алкалоид криптоволин $C_{16}H_{11}(OH)(OCH_3)(O_2CH_2)(NCH_3)J$ (I). Из *C. bowiei*, растущего в виде высоких деревьев на севере Квинсленда, выделен в виде иодида алкалоид криптаустолин $C_{16}H_{11}(OH)(OHC_3)_3$ $(NCH_3)J$ (II). При действии CH_3J и KOH на II образуется метиловый эфир II (III), который при обработке кипящим NaOH переходит в оптически активный метин-A $C_{21}H_{25}O_4N$ (IV).

I R+R'=CH_2<; II R=R'=CH_3

VI R=CH=CH_2; VIII R=C_2H_5

Гидрирование IV приводит к дигидрометину-А (V); последний при стоянии на воздухе окисляется до дегидродигидрометина-А C_{21} $H_{25}O_4N$, т. пл. 131° (из CH_3OH), который дает положительную пробу Эрлиха. Озонолизом IV получен CH_2O, что указывает на присутствие в II концевой метиленовой группы. Расщепление IV по Гофману приводит к оптически неактивному метину-B, $C_{22}H_{27}O_4N$, (VI), который не подвергается исчерпывающему метилированию, что можно объяснить пространственными затруднениями или тем, что азот стоит у бензольного ядра. Озонолиз VI приводит к 4,5-диметоксифталевому альдегиду (VII), но продукты озонолиза нечистые. Чтобы получить более ясную картину озонолизу был подвергнут дигидрометин-B (VIII). Были получены 6-этилвератровый альдегид (IX) и 6-диметиламиновератровый альдегид (X); VIII был получен из V (аналогично тому, как получен VI из IV). Гидрирование VI приводит к тетрагидрометину-B (XI). Метасульфат XI (XII) при действии амальгамы Na образует известный 6'-этил-3,4,3',4'-тетраметокси-α,β-дифенилэтан (XIII). VI оказался идентичным 6-диметиламино-3,4,3',4'-тетраметокси-6-винилстильбену, синтезированному из папаверина через тетраметилдегидролауданозолин (Robinson R., Sugasawa S., J. Chem. Soc., 1932, **1932**, 789; Schöpf C., Thierfelder K., Liebigs Ann. Chem., 1932, **497**,22). III превращен в хлорид, а последний при нагревании переходит в 2,3,9,10-тетраметоксидигидродибензопирроколин (XIV). Из II получен этиловый эфир II, т. пл. 90—95° (из воды), который превращен в этиловый эфир метина-А (XV), т. пл. 104° (из CH_3OH); иодметилат, т. пл. 200° (из CH_3OH); XV гидрирован в дигидропроизводное XV (XVI), т. пл. 107° (из CH_3OH); иодметилат, т. пл. 203°. Из XV получен (аналогично IV) этиловый эфир метина-B, т. пл. 115—116° (из сп.). XVI превращен (аналогично V) в этиловый эфир дигидрометина-B (XVII), т. пл. 109° (из CH_3OH), который при озонолизе дает X и 3-этокси-6-этил-4-метоксибензальдегид (XVIII); это указывает на то, что гидроксильная группа находится в положении 2. XVIII был получен встречным синтезом из 4-этокси-3-метоксиацетофенона (XIX). Из I получен метиловый эфир I (XX), т. пл. 227° (из воды), $[\alpha]^{20}_D$ —179° (*c* 0,4; сп.); XX превращен в метин-С (XXI), т. кип. 238—240°/1 *мм*, $[\alpha]^{25}_D$ —172° (*c* 0,85; $CHCl_3$); иодметилат, т. пл. 185° (из CH_3OH-эф.); иодметилат дигидрометина-С, т. пл. 198°. XXI превращен в метин-D, т. пл. 114° (из CH_3OH). Из этилового эфира I, т. пл. 215° (из CH_3OH), получен этиловый эфир дигидрометина-D, т. пл. 102°, который при озонолизе дает XVIII и 6-диметиламинопиперональ (XXII), т. пл. 92°. Для сравнения XXII синтезирован метилированием 6-аминопиперонилиден-*n*-толуидина. Таким образом, различие между I и II заключается лишь в том, что I имеет метилендиоксигруппу вместо двух метоксильных групп в II. 12 *кг* коры *C. bowiei* (из северного Квинсленда) экстрагируют холодным CH_3OH(6×5 *л*), экстракт концентрируют до 1,5 *л*, смешивают с 3 *л* 2%-ной CH_3COOH, фильтруют, добавляют 300 *г* KJ и оставляют стоять; жидкий слой экстрагируют $CHCl_3$ (9×2 *л*), осадок и остаток после отгонки от экстракта $CHCl_3$ растворяют в 800 *мл* горячего CH_3OH, получают 80 *г* II, т. пл. 214° (разл., из CH_3OH), $[\alpha]^{20}_D$ —151° (*c* 0,4; сп.). Смесь 40 *г* II, 400 *мл* 0,5 н. KOH и 25 *мл* CH_3J кипятят 6 час., смесь концентрируют, получают гидрат III, выход 85%, т. пл. 80—90° (из воды); III, т. пл. 153—155°, $[\alpha]^{20}_D$ —175° (*c* 0,4; сп.). Р-р 15 *г* III и 90 *г* NaOH в 700 *мл* воды кипятят 1,5 часа, смесь экстрагируют, получают IV, выход 90%, т. пл. 101° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}_D$ —221° (*c* 0,4; $CHCl_3$); нагревают смесь IV и CH_3J в ампуле 3 часа при 100°, получают иодметилат IV (IVa), выход 84%, т. пл. 195° (из CH_3OH-эф.). Гидрируют IV при 20° со скелетным Ni-катализатором (XXIII), получают V, т. пл. 67° (из водн. сп.); иодметилат, т. пл. 201° (из CH_3OH-эф.). При озонолизе IV в CCl_4 получают CH_2O, выход 20%. Смесь 8 *г* IVa и 300 *мл* 13%-ного NaOH кипятят 1,5 часа, экстрагируют, получают 4,5 *г* VI, т. пл. 111° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}_D$ 0°. VI озонируют в этилацетате при —20°, р-ритель удаляют в вакууме, остаток растворяют в спирте, получают VII, выход 38%, т. пл. 170° (из воды); 0,15 *г* VII в 40 *мл* воды окисляют 1,5 *мл* 10%-ного $KMnO_4$, получают *м*-гемипиновую к-ту, выход 57%, т. пл. 198—199° (из $CHCl_3$), которую превращают в этилимид, т. пл. 228° (из CH_3OH). Смесь 3,2 *г* иодметилата V, 150 *мл* 20%-ного NaOH и 10 *мл* спирта кипятят 3 часа, получают 2,2 *г* VIII, т. пл. 120° (из сп.). Смесь 1 *г* VIII, 130 *мл* воды, 10 *мл* 2 н. H_2SO_4 и 7 *мл* CH_3COOH озонируют 40 мин., экстрагируют 100 *мл* эфира. Эфирный р-р промывают разб. к-той и щелочью, получают IX, т. кип. 170—180°/1 *мм*; семикарбазон, т. пл. 198° (из водн. сп.). Водн. р-р гидрируют 15 мин. с Pd/C, подщелачивают и экстрагируют эфиром, получают X, выход 30%, т. пл. 71° (из петр. эф.). Гидрируют VI с XXIII, получают XI, т. пл. 64° (из сп.); XII, т. пл. 197° (из CH_3OH-эф.). Смесь 0,55 *г* XII, 25 *мл* воды и 20 *г* 5%-ной амальгамы Na нагревают 2 часа при 100°, экстрагируют, экстракт промывают разб. HCl, получают XIII, выход 52%, т. пл. 78° (из водн. сп.). Хлорид метилового эфира криптаустолина (получают из 0,4 *г* III) постепенно нагревают до 200° в вакууме при 0,6 *мм*, а затем 3 мин. при 220°, получают XIV, выход 35%, т. пл. 200° (из CH_3OH). К кипящей смеси 32 *г* амальгамированного Zn, 25 *мл* воды и 25 *мл* конц. HCl добавляют в течение 30 мин. 6,5 *г* XIX, смесь кипятят 4 часа, получают 4,5 *г* 4-этокси-3-метоксиэтилбензола (XXIV), т. кип. 92—94°/1 *мм*; в охлажд. перемешиваемую смесь 3,7 *г* XXIV, 3,7 *г* $Zn(CN)_2$ и 25 *мл* C_6H_6 пропускают 30 мин. быстрый ток HCl (газа), постепенно добавляют 3,5 *г* $AlCl_3$, перемешивают смесь 2 часа, добавляют лед и разб. HCl, перегоняют с паром, остаток в колбе экстрагируют, получают XVIII, выход 20%, т. кип. 140—142°/1 *мм*, т. пл. 80° (из петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 183° (из водн. сп.); XVIII окисляют ($KMnO_4$ в ацетоне) до 3-этокси-5-этил-4-метоксибензойной к-ты, т. пл. 139° (из воды). Из 4 *кг* коры *C. bowiei*

(южн. Квинсленд) получают (как II)45 *г* I, т. пл. 245—246° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{20}$ —186° (*с* 0,4; сп.). Г. Ш.

19370. Стереохимия карпамовой кислоты. Говиндачари, Нарасимхан (Stereochemistry of carpamic acid. Govindachari T. R., Narasimhan N. S.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1563—1565 (англ.)

В карпамовой к-те (I), полученной гидролизом алкалоида карпаина (II), заместители при $C_{(2)}$ и $C_{(6)}$ занимают *цис*-положение, а гидроксил *Э*-положение. Ход доказательства следующий. Из молекулы I элиминирована OH-группа и получен этиловый эфир (—)-дезоксикарпамовой к-ты (III). Рацемич. форма III (хлоргидрат, т. пл. 127—128°) образуется при каталитич. гидрировании дезоксикарпириновой к-ты [ω-(6-метил-2-пиридил)-октановой к-ты] (IV), полученной дегидрированием II (Rapaport, Baldridge, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5365). Поскольку каталитич. гидрирование 2,6-дизамещ. пиридинов в кислой среде приводит к образованию исключительно *цис*-изомеров (Scheuing, Winterhalder, Liebigs, Ann., chem., 1929, **473**, 126), III является *цис*-изомером. При восстановлении IV Na в спирте получены хлоргидраты двух в-в: (±)-III, идентичной выше описанному, и (+)-IIIa, т. пл. 83—85°.

I, III, V—VII, IX, X

I R = OH, R′ = COOH, R″=H; III R″=H, R′ = $COOC_2H_5$, R″ = H; VI R = OH, R′ = $COOC_2H_5$, R‴ = CH_3; VII R = Cl, R′ = $COOC_2H_5$, R″ = CH_3; X R = H, R′ = $COOC_2H_5$, R″ = CH_3.

Так как отношения точек плавления *цис*-*транс*-изомеров 1,3-дизамещ. циклогексанов и 2,6-дизамещ. пиперидинов обратные обычным, то (±)-III является *цис*-, а (±)-IIIa *транс*-изомерами. Неудачные попытки дегидратировать I (Barger и др., J. Chem. Soc., 1937, 711) или подвергнуть этиловый эфир карпамовой к-ты (V) эпимеризации, легкость замены гидроксила в этиловом эфире N-метилкарпамовой к-ты (VI) на Cl с образованием этилового эфира хлордезокси-N-метилкарпамовой к-ты (VII) — все заставляет предположить, что OH-группа занимает *Э*-положение. 1 *г* хлоргидрата IV, 35 *мл* абс. спирта, 5 капель конц. HCl гидрировали с Pt (из 200 *мг* PtO_2) при 4,2 *ат*, получен хлоргидрат (±)-III, т. пл. 127—128° (из сп.-эф.). Восстановлением 1 *г* IV (10 *г* Na, сп.), этерификацией полученного хлоргидрата по Фишеру и дробной кристаллизацией синтезированы (±)-III, выход 400 *мг*, и (±)-IIIa, выход 300 *мг*. 2 *г* II превращено в N-метилкарпаин (VIII), (метилирование CH_2O и HCOOH), выход 2,05 *г*, т. пл. 84°. 3,8 *г* VIII кипятили с 60 *мл* конц. HCl 3 часа, получен гигроскопич. хлоргидрат N-метилкарпамовой к-ты (IX). Из последней синтезировано VI, т. кип. 146—150°/0,3 *мм*. К р-ру 3,8 *г* VI в 5 *мл* $CHCl_3$ при 0° прибавлено по каплям 1,2 *мл* $SOCl_2$. Получено 1,6 *г* VII, т. кип. 190—200°/0,3 *мм*. 2 *г* VII в 30 *мл* абс. спирта гидрировали Pt (из 0,3 *г* PtO_2) при 4,2 *ат*, получено 1,6 *г* этилового эфира дезокси-N-метилкарпамовой к-ты (X). К р-ру 800 *мг* X в 3 *мл* C_6H_6 добавлен р-р 400 *мг* BrCN в 3 *мл* C_6H_6, через 12 час. при ~20° выделено 800 *мг* в-ва, лишенного основных свойств, при гидролизе последнего в 10 *мл* кипящей 20%-ной H_2SO_4 получена (—)-дезоксикарпамовая к-та, из которой синтезирован III, хлоргидрат, т. пл. 130—131° (из сп.-эф.), $[\alpha]_D^{28}$ —10,3° (*с* 2,6; сп.). 700 *мг* V в р-ре 2,5 *г* Na в $C_5H_{11}OH$ кипятили 4 часа, выделен неизмененный V. В. Р.

19371. Цианэтилирование анабазина в растворах. Тимбеков Э. Х., Садыков А. С., Докл. АН УзССР, 1955, № 5, 31—33 (резюме узб.)

Показано, что при взаимодействии анабазина (I) с акрилонитрилом (II) в присутствии воды выход N-(β-пропионитрил)-анабазина (III) увеличивается, а при проведении р-ции в водн. р-рах составляет 91—92%, и в петр. эфире I и II не взаимодействуют. Авторы считают, что образование III возможно только в полярной среде, через образование промежуточного комплекса. Прибавление к реакционной смеси щелочи вызывает, по мнению авторов, сдвиг равновесия в сторону образования III. При цианэтилировании в разб. щелочах смеси I и лупинина (IV) продуктом р-ции является только III. В аналогичных условиях IV не реагирует с II, что позволяет выделять IV из смеси его с I. 0,1 моля I и 0,105 моля II нагревают в запаянной трубке 4 часа при 100°, перегоняют в вакууме, получают III, выход 36,1%. 16 *г* I, 6,8 *г* II и 2 *мл* воды в тех же условиях после обычной обработки дают III, выход 58,3%. 0,073 моля I, 25 *мл* воды и 0,076 моля II встряхивают 15 мин., нагревают 1 час при 80°, выход III 91,3%. Аналогично из 0,21 моля I, 0,23 моля II и 0,6 *г* NaOH получают III, выход 97,7%. К 26,2 *г* смеси I и IV (с содержанием I 76,9%) и 0,4 *г* NaOH в 50 *мл* воды прибавляют 8,1 *г* II, нагревают 1 час при 50—60°, извлекают эфиром, отгоняют эфир, получают IV, выход 97,4%, т. кип. 116—121°/3 *мм*, т. пл. 68°, и III, выход 97%, т. кип. 165—169°/3 *мм*. В. Е.

19372. Реакции магнийорганических соединений с азотистыми веществами, обладающими лактонной функцией. I. Наркотин и гидрастин. Жано, Пурра (Réactions des magnésiens sur des corps azotés à fonction olide. I.— Narcotine et hydrastine. Janot Maurice-Marie, Pourrat Henri), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 6, 823—826 (франц.)

Изучено взаимодействие наркотина (I) и гидрастина (II) с магнийорганическими соединениями. Показано, что при действии C_6H_5MgBr (III) на I и II р-ция идет однозначно: III реагирует с CO-группой лактонного цикла и образуются соответствующие спирты: (IV) — из I и (V) — из II. При действии $C_6H_5CH_2MgBr$ (VI) на I образующийся аналогично спирт теряет воду и конечным продуктом р-ции является бензилиденовое производное (VII). Строение VII подтверждено окислительным расщеплением его на I и бензальдегид. Наряду с VII среди продуктов р-ции обнаружен гидрокотарнин (VIII). Алифатич. магнийбромиды при действии на I дают VIII, но CH_3MgBr (IX) образует карбинольное производное (X), аналогичное IV, хотя и с минимальным выходом. Механизм р-ции зависит от т-ры. При т-ре >80° р-ция направляется в сторону образования VIII. Р-р 0,005 моля I в 250 *мл* бензола прибавляют по каплям к эфир. р-ру III при 10°. Реакционную массу обрабатывают водой, подкисляют CH_3COOH и нейтрализуют NH_3. Бензольный слой упаривают в вакууме и остаток обрабатывают CH_3OH; получают IV, т. пл. 132°. Аналогично действием бензольного р-ра VI на I получают VII, выход 55%, т. пл. 193° (из сп.) и из спирт. маточного р-ра выделяют хлоргидрат VIII, выход 18%, т. пл. 246°. При замене VI на $C_6H_5CH_2MgCl$ получают VIII с выходом 50%; пикрат, т. пл. 135°. В тех же условиях при действии IX или CH_3MgJ на I получают X, выход 2%, т. пл. 155°. Если р-цию I с IX, CH_3MgJ или C_2H_5MgJ (в оригинале C_2H_5MgBr) проводят в присутствии (1,25 моля на 1 моль I) CH_3Br, CH_3J или, соответственно, C_2H_5J (в оригинале C_2H_5Br), то получают бромметилат VIII, выход 45%, т. пл. 225° (из хлф. осажден бзл.); иодметилат VIII, выход 50%, т. пл. 202° (из хлф. осажден бзл.), или иодэтилат VIII, выход 20%. Аналогично, действуя на I C_2H_5MgBr, получают VIII, выход 35%, а при действии C_4H_9MgBr — VIII с выходом 20%. В тех же условиях при действии III на II получают V, выход 95%, т. пл. 133°. А. Г.

19373. Замещенные ксантины. I. Приготовление и свойства некоторых холинтеофиллинатов. Дьюсел, Берман, Шахтер (Substituted xanthines. I. Preparation and properties of some choline theophyl-

XUM

linates. Duesel B. F., Berman H., Schachter R. J.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 10, 619—622 (англ.)

При конденсации холина (I) с теофиллином (II) и его 8-замещ. производными образуются, в результате отщепления молекулы воды, солеобразные, хорошо растворимые в воде теофиллиновые производные, являющиеся эффективными лекарственными в-вами. 18 *г* безводн. II прибавляют к 38,7 *г* 47%-ного водн. р-ра бикарбоната I, нагревают при 80—90° до прекращения выделения CO_2 и до полного растворения осадка. После отгонки воды в вакууме выделяют теофиллинат холина, выход 90,5%, т. пл. 186° (из *изо*-C_3H_7OH). Аналогично из 0,1 моля 8-бромтеофиллина и 0,1 моля бикарбоната I при 40° получают 8-бромтеофиллинат холина, выход 90,0%; дигидрат, т. пл. 67° (из водн. *изо*-C_3H_7OH). При взаимодействии 8-нитротеофиллина (III) и бикарбоната I (60°, 30 мин.) образуется 8-нитротеофиллинат холина, выход 85%, т. пл. 248°. (из 90%-ного сп.). К 500 *г* II в 1 *л* лед. CH_3COOH прибавляют по каплям при 87—110° 490 *г* конц. HNO_3, получают III, выход 66,5%, т. пл. дигидрата 282—283°. Из 8-хлортеофиллина и бикарбоната I (50°, 1,5 часа) получают 8-хлортеофиллинат холина, выход 60%, т. пл. 97 —99°. Описаны фармакологич. свойства теофиллинатов. М. Г.

19374. Инсектицидные составные части ***Haplophyton cimicidum*** **II. Гаплофитин и цимицидин. Снайдер, Фишер, Уокер, Элс, Нусбергер** (The insecticidal principles of *Haplophyton cimicidum*. II. Haplophytine and cimicidine. Snyder H. R., Fischer R. F., Walker J. F., Els H. E., Nussberger G. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 18, 4601—4605 (англ.)

Цимицидин $C_{23}H_{28}O_5N_2$ (I) (т. пл. 257—260°, разл.) дает хлоргидрат, т. пл. 247—249° (разл.; из абс. сп.-эф.); хлорплатинат, т. пл. 208—215°, и пикрат, т. пл. 136—138° (из абс. сп.). Образование только однокислотных солей указывает на присутствие в молекуле I лишь одного основного атома N. I не содержит N-CH_3-группы, а также метилендиокси- и первичных и вторичных аминогрупп. Отсутствие поглощения при 3700—3000 *см*$^{-1}$ в ИК-спектре и образование соли с CH_3COCl свидетельствует о наличии третичных атомов азота. В отличие от гаплофитина (II) основной атом азота в I не реагирует с BrCN или CCl_4. При действии CH_3J I образует иодметилат, двойная т. пл. 155—157° и 270° (разл.). Из пяти кислородных атомов I один входит в состав CH_3O-группы и по крайней мере два — в состав COOH-групп. I реагирует с Br_2, но не реагирует с $N_2H_4 \cdot H_2O$. I медленно гидролизуется сернистой к-той, дает хлораурат $C_{23}H_{28}O_5N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, т. пл. 173—175° (разл.), при гидрировании над Pt быстро присоединяет 1 моль H_2. Дигидроцимицидин (III), т. пл. 262—264° (разл.; из CH_3OH) получен в виде дигидрата и образует пикрат, т. пл. 169—172° (разл.; из абс. сп.), и хлоргидрат, т. пл. 245—260° (разл., из CH_3OH-эф.), и реагирует с $(CH_3CO)_2O$. При окислении I щел. H_2O_2, повидимому, образуется соединение $C_{23}H_{28}O_6N_2$, т. пл. 294—297° (из сп.), почти не имеющее основных свойств. I не окисляется нейтр. $KMnO_4$ при $\sim$20° в течение 1 часа. I и II реагируют с $(CH_3CO)_2O$ с образованием растворимых в воде продуктов. Получены также бутирильные производные I (масло) и II, т. пл. 167—169° (из эф.), и бензоильное производное II, т. пл. 255—260°. Ацетилированный цимицидин (IV) имеет т. пл. 173—174°. Ацетилированный гаплофитин (V) имеет т. пл. 192—195°. IV и V при действии разб. щелочи превращаются в I и II соответственно. I и II не реагируют с CH_2N_2, с CH_3COCl образуют соли. При восстановлении I и II боргидридом натрия образуются очень гигроскопичные продукты (VI) и (VII) соответственно. V с $NaBH_4$ дает продукт, аналогичный VII. В-во VII нестойко и при попытке перекристаллизации разлагается, тогда как VI при перекристаллизации из спирта и ацетона образует высоко сольватированное белое твердое в-во. VI, повидимому, представляет собой дигидро-I. В обоих случаях восстановление идет по CO-группе I и II. Вероятно восстановленная кетогруппа с полосой поглощения при 1750 *см*$^{-1}$ входила в состав цикла с небольшим числом атомов (частоты поглощения карбонила циклобутанона, циклопентанона и циклогексанона 1775, 1740 и 1715 *см*$^{-1}$ соответственно). VI и VII не могут быть гидрированы над Pt, хотя продукты гидрирования обоих алкалоидов не идентичны VI и VII. Окислить VI и VII с помощью нескольких вариантов р-ции Оппенауера не удалось. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 34590. К. Б.

19375. Новые встречающиеся в природе имидазолы, родственные биосинтетическому гистидину. Эймс, Митчелл, Митчелл (Some new naturally occurring imidazoles related to the biosynthesis of histidine. Ames Bruce N., Mitchell Herschel K., Mitchell Mary B.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 5, 1015—1018 (англ.)

Описан общий метод выделения 6 производных имидазола, которые образуются при выращивании культур *Neurospora* и *Penicillium*. Из фильтратов культур (по 15 *л* каждый) C141, C84 и T1710 (данные культур приведены в Genetics, 1952, **37**, 217), выращенных на миним. среде Фриса (Beadle G. W., Tatum E. I., Amer. J. Bot., 1945, **32**, 678) с добавлением 450 *мг* моногидрата хлоргидрата L-гистидина на культуру, имидазолы осаждают при pH 8,5 р-ром 100 *г* $HgCl_2$ в 100 *мл* спирта, затем из высушенного осадка их извлекают 800 *мл* 0,5 н. HCl; экстракт обрабатывают H_2S, удаляют HgS, р-р концентрируют в вакууме до 40 *мл* и хроматографируют на колонке дауэкс-50. Образцы вымывают 800 *мл* 1,5 *М* HCl, собирая фракции по 20 *мл*, объединяют одинаковые фракции и высушивают в эксикаторе над NaOH. Из фильтрата культуры C141 выделены хлоргидраты 4-(триоксипропил)-имидазола (I), т. пл. 102,5—103° (испр. из абс. сп.), $[\alpha]^{23}_D$ +11,6° (*с* 12,1; вода) и 4-(2-кето-3-оксипропил)-имидазола (II), т. пл. 171—174° (разл.; из сп.; испр). Из фильтрата культуры C84 выделен I, из T1710 — дихлоргидрат L-4-(2-амино-3-оксипропил)-имидазола (III), т. пл. 194—195° (из сп.). Из мицелия C141 извлечены фосфорнокислые эфиры I и II, которые при гидролизе HCl дают I, II и ортофосфаты. Из двух культур *Penicillium* с добавками гистидина и в небольших кол-вах из фильтрата культуры C141 выделен 4-(2,3-диоксипропил)-имидазол (IV), идентифицированный сравнением с IV, приготовленным окислением III HNO_3. I идентифицирован окислением $NaJO_4$ до имидазолальдегида, HNO_3— до имидазолглиоксиловой к-ты, т. пл. 280—290° (разл.; из воды); *бис*-(фенилдиазо)-I, т. пл. 173—180° (разл.; из водн. CH_3OH). Оптич. изомер I синтезирован по известному методу (Huebner C. F., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 4667): 16 *мл* 37%-ного CH_2O добавляют к 10 *г* L-арабинозы в р-ре 45 *г* $Cu(CH_3COO)_2$ в 75 *мл* конц. NH_4OH и нагревают при $\sim$100° 30 мин. Cu-производное отфильтровывают и разлагают H_2S. Выделяют аналогично I. Ряд изомеров I синтезирован также из D-арабинозы, D-рибозы и D-ксилозы. На основании полученных данных обсуждается схема биосинтеза гистидина. Н. Г.

19376. Алкалоиды ***Pancratium maritimum.*** **Идентификация метилпанкратина с тацеттином. Проскурнина Н. Ф.,** Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 5, 851—852

Панкратин является нор-тацеттином и при метилировании CH_3J переходит в тацеттин. Высказано

предположение также об идентичности панкратина и алкалоида гемантидина (РЖХим, 1955, 52064). Ю. М.

19377. Использование возможных в клетке путей синтеза алкалоидов для синтеза некоторых групп лекарственных веществ. Ю к к е р (Anwendung von zellmöglichen Alkaloidsynthesen auf einige Gebiete der Arzneimittelsynthese. J u c k e r E.), Chimia, 1955, **9**, № 9, 195—215 (нем.)

Обзор. Библ. 100 назв. В. Ш.

19378. Синтез полиенов. V. Метиловый эфир α-витамина А. О р о ш н и к (Synthesis of polyenes. V. α-Vitamin A methyl ether. O r o s h n i k W i l l i a m), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 21, 5499—5505 (англ.)

Синтезирован метиловый эфир α-витамина А (**I**), не изменяющийся при обработке J_2 или щелочью. Биологич. активность **I** составляет 1—3% активности витамина А (**II**) и равна активности метилового эфира 7-норвитамина А. Частичным гидрированием 3-окси-9-метокси-3,7-диметил-1-(2′, 6′, 6′-триметилциклогексен-2′-ил)-нонадиен-1,7-ина-4 (**III**), синтезированного описанным ранее методом (РЖХим, 1953, 6544), получен 3-окси-9-метокси-3,7-диметил-1-(2′,6′, 6′-триметилциклогексен-2′-ил)-нонатриен-1,4,7 (**IV**), который кипячением с J_2 дегидратируют в **I**. По второму методу 3-окси-9-метокси-3,7-диметил-1-(2′, 6′, 6′-триметилциклогексен-2′-ил)-нонатетраен-1,4,5,7 (**V**), получаемый изомеризацией **III** (см. ссылку выше) взаимодействием с $Cr(OH)_2$ превращают в 4,5-*транс*-3-окси-9-метокси-3,7-диметил-1-(2′, 6′, 6′-триметилциклогексен-2′-ил)-нонатриен-1,4, 6 (**VI**). Последний возникает также при прототропной перегруппировке **IV** или при действии $LiAlH_4$ на 3-окси-9-метокси-3,7-диметил-1-(2′, 6′, 6′-триметилциклогексен-2′-ил)-нонадиен-1,6-ина-4 (**VII**) — продукт конденсации α-ионона (**VIII**) с 4-метил-6-метоксигексен-2-ином-1 (**IX**). Дегидратацией **VI** превращают в **I**. Сравнение кривых ИК- и УФ-спектров метилового эфира **II** и продукта дегидратации **IV** подтверждает соответственно наличие α-иононового кольца в **I** и присутствие в продукте дегидратации ~20% **I**. Обнаружено, что **IV** перегруппировывается и дегидратируется неполностью и медленнее, чем 3-окси-9-метокси-3,7-диметил-1-(2′, 6′, 6′-триметилциклогексен-1′-ил)-нонатриен-1,4,7 (**X**) и **VI**. По мнению авторов, это обусловлено меньшей длиной конъюгированной цепи у вторичного иона карбония из **IV**, чем у третичных ионов карбония из **VI** и **X**. Различие же в направлении дегидратации **IV** и **X**, дающего ретроионолидентетраен обусловлено, повидимому, высокой стабильностью $H_{(1')}$ в **IV**. Установлено, что 3,7-диметил-1-(2′, 6′, 6′-триметилциклогексен-1′-ил)-нонатетраен-1,3,5,7-ол-9, полученный описанным ранее методом (Attenburow, J. Chem. Soc., 1952, 1094), является смесью поли-*транс*-(т. пл. 124—125°, $\lambda_{макс}$ в сп. 309,5 *мμ*, ε 59,800) и моно-*цис*-изомеров. Смесь 23,6 *г* **III**, 0,5 *г* $(CH_3COO)_2Zn\cdot 2H_2O$, 10 *мл* пиперидина и 150 *мл* CH_3OH гидрируют над 5 *г* скелетного Ni при атмосферном давлении. После отгонки р-рителя остаток смешивают с водой и петр. эфиром и получают **IV**, выход 21,5 *г*, т. кип. 105—115° / 0,001 *мм*, n_D^{20} 1,5040. Р-р 15 *г* **IV**, 140 *мг* J_2 и 250 *мл* C_6H_6 кипятят, отгоняя C_6H_6 и воду, охлаждают в атмосфере N_2, промывают $Na_2S_2O_3$ и, отогнав р-ритель, хроматографируют на Al_2O_3. Промывая смесью петр. эфира с эфиром и собирая фракцию с *E* 230 *мμ* / 311 *мμ* = 0,3—0,01, получают 2 *г* **I**, т. кип. 110—120° / 0,001 *мм*, n_D^{20} 1,5924, $\lambda_{макс}$ 311 *мμ*, ε 57, 200; ИК-спектр 12,2 μ. Р-р 59,8 *г* **IV** и 168 *г* CH_3ONa в 1 *л* CH_3OH кипятят 6 час. и после охлаждения в атмосфере N_2 обрабатывают водой и петр. эфиром и получают **VI**, выход 45 *г*, т. кип. 110—120° / 0,001 *мм*, n_D^{20} 1,5170, $\lambda_{макс}$ 241 *мμ*, $E_{1\,см}^{1\%}$ **612. Для получения VII** к смеси 19,7 *г* **IX**, 200 *мл* сухого **эфира** и 105 *мл* 1,53 *M* C_2H_5MgBr добавляют при— **10° р-р** 30 *г* **VIII** в 100 *мл* сухого эфира, через 16 час. (~20°) обрабатывают 30%-ным CH_3COONH_4 при —20°, выход 15 *г*, т. кип. 125—135° / 0,001 *мм*, n_D^{22} 1,5208, $\lambda_{макс}$ 234,5 *мμ*, ε 15,800. Р-р 18 *г* **VII** в 150 *мл* сухого эфира обрабатывают при 0° смесью 2,1 *г* $LiAlH_4$ и 200 *мл* эфира, кипятят 3 часа, приливают 100 *мл* 70%-ного CH_3OH при —20° и получено 16,4 *г* **VI**, т. кип. 120—124° / 0,005 *мм*, n_D^{25} 1,5234, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 241 *мμ*, ε 25,400, $E_{1см}^{1\%}$ 798. Дегидратацией **VI** (n_D^{20} 1,5189, $\lambda_{макс}$ 241 *мμ* $E_{1см}^{1\%}$ 667) при действии J_2 получено 14,2 *г* в-ва, содержащего 48,8% **I** (определено спектроскопически), из которого выделяют 4,5 *г* **I**. В другом случае из 10 *г* **VI** (3 часа, ~20°, 300 *мл* лед. CH_3COOH) получено 10 *г* в-ва, $\lambda_{макс}$ 311 *мμ*, $E_{1см}^{1\%}$ 806. Приведены кривые УФ- и ИК-спектров **I** и **II**. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 37385. С. К.

19379. Синтез производных мононитрата витамина B_1. **У н о к и, К а т о р и** (Vitamin B_1 Mononitrate 誘導體の合成について. 鵜木諄, 香取由義), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 4, 423—425 (япон.)

Мононитрат витамина B_1 (**Ia**) синтезирован следующим образом: 3-(2′-метил-4′-амино-5′-пиримидил)-метил-4-метил-5-β-оксиэтил-2-тиотиазолон (**IIa**) действием H_2O_2 превращен в сульфат витамина, из которого обработкой HNO_3 или $NaNO_3$ с последующей нейтр-цией $NaHCO_3$ получен **Ia**. При применении в аналогичной р-ции вместо **IIa** его O-ацилпроизводных (**IIб—д**) синтезированы, соответственно, ацилпроизводные **Ia** (**Iб—д**). Получены [перечисляются: исходный **II**, кол-во **II** в *г*, **I**, выход в *г*, т. пл. (разл. из абс. сп.]; пикрат, т. пл. (из водн. сп.), остаток **I** в % после нагревания 7 час. при 100° (метод с *п*-аминоацетофеноном): **IIб**, 2, **Iб**,

RCH₂—N⁺(NO₃⁻) … S, CH₃, CH₂CH₂OR′ (**I**); RCH₂—N … S (=S), CH₃, CH₂CH₂OR′ (**II**); R = 2-CH₃-4-NH₂-пиримидил-5

а R′=H. **б** R′=$COCH_3$. **в** R′=COC_2H_5. **г** R′=COC_3H_7. **д** R′=COC_6H_5

1,5, 165—166, 175—176, 63,8; **IIв**, 2, **Iв**, 1,2, 175—176, 164—165, 64; **IIг**, 2, **Iг**, 1,1, 177—178, 160—166, 65,6; **IIд**, 1,5, **Iд**, 1,3, 173—174, 193—194, 59, 2. Для получения **Ia** смесь 4 *г* **IIa**, 10 *мл* воды и 4,6 *г* 30%-ной H_2O_2 перемешивают при 30—35° до растворения осадка, прибавляют 1,5 *г* HNO_3 (*d* 1,38) или 1,2 *г* $NaNO_3$, нейтрализуют $NaHCO_3$ и отфильтровывают **Ia**, выход 3,2 *г*, т. пл. 181—182° (разл. из воды или разб. сп.); остаток **Ia**, 62,5% (7 час., 100°). **IIг** получен кипячением 5 *г* **IIa** с 10 *мл* масляной к-ты (3 часа) при последующем разбавлении водой и нейтр-ции $NaHCO_3$, выход неочищ. **IIг** 4,8 *г*, т. пл. 139—140° (из сп.). **IIб**, **IIв** и **IIд** получены методом, описанным ранее (J. Pharmac. Soc. Japan, 1952, **72**, 960, 968). Г. С.

19380. Молекула витамина B_{12}. **П е т р о в** (The vitamin B_{12} molecule. P e t r o w V.), Pharmac. J., 1955, **175**, № 4791, 158 (англ.)

Краткое изложение истории открытия и установления строения витамина B_{12}. В. Ш.

19381. Фотохимическое превращение прекальциферола в тахистерол. В е л л ю з, А м ь я р, Г о ф ф и н е (Transformation photochimique du précalciférol en tachystérol. V e l l u z L é o n, A m i a r d G a s t o n, G o f f i n e t B e r n a r d), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 22, 2156—2157 (франц.)

В подтверждение высказанной в предыдущей статье (РЖХим, 1956, 16236) мысли о том, что прекальциферол

(I) и тахистерин (II) являются *цис-транс*-изомерами по этиленовой связи в положении $C_{(6)}$ —$C_{(7)}$, осуществлено фотохим. превращение **I** в **II**. 25%-ный эфир. р-р **I** освещают при 0° ртутной лампой, измеряя через определенные промежутки времени УФ-спектр реакционной смеси. Приведены кривые УФ-спектров реакционной смеси: до облучения после 1 часа и 2,5 часа облучения (в 0,45%-ном р-ре). При этом наблюдается постепенный сдвиг в сторону более длинных волн, достигающий через несколько часов облучения постоянного значения: два максимума при 269 и 280 *mμ* с плечом при 293 *mμ*, что совпадает с данными УФ-спектра **II** (Windaus A. и др., Liebigs Ann. chem. 1932, **499**, 188). Реакционную смесь после облучения обрабатывают цитраконовым ангидридом и получают из нейтр. фракции **I**, превращенный при помощи термич. изомеризации в кальциферол, выход 40%, характеризован в виде динитробензоата: из кислой фракции получен **II** в виде аддукта (**III**) с цитраконовым ангидридом, выход 30%. При обработке **III** $(CH_3CO)_2O$ получают идентичное описанному (см. предыдущую ссылку) кристаллич. соединение, т. пл. 164°, $[\alpha]_D^{20} + 75 \pm 1°$ (в $CHCl_3$). М. Б.

19382. Некоторые соли фосфорного эфира витамина D_3. Майлас, Дейвис, Цзян Линцзинь (Some salts of the phosphoric ester of vitamin D_3. Milas Nicholas A., Davis Paul S., Chiang Li-chin). J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1640—1643 (англ.)

Разработан новый метод фосфорилирования витаминов A и D и других лабильных биологич. продуктов. К р-ру ди-*трет*-бутилового эфира, полученного из $POCl_3$ и *трет*-C_4H_9OLi (**I**), прибавляют Li-производное витамина D_3 (**II**), которое получают с применением C_6H_5Li вместо предложенного ранее $(C_6H_5)_3CLi$ (Milas N. A., пат. США 2296291). Образовавшийся ди-*трет*-бутилфосфорный эфир **II** дает при гидролизе посредством Na_3PO_4 или $Ca(OH_2)$ соответствующие соли фосфорного эфира **II**. Те же соли получены прямым действием $POCl_3$ на Li-производное **II** с образованием дихлорфосфорного эфира **II** и последующим гидролизом; выходы здесь ниже; Ba-соли — из Na-соли и через дихлорфосфорный эфир **II** — получаются разные. Повидимому, все эти соли тримерны; предложены наиболее вероятные структурные ф-лы. Ca-соль $C_{81}H_{129-131}O_{12-13}P_3Ca_3$: **а**) к р-ру 1,012 *г* кристаллич. **II** в абс. эфире прибавляют (атмосфера N_2, 0°) 2,63 *мл* 1 н. эфир. р-ра C_6H_5Li (стояние 1 час. ~20°), охладив до 0°, прибавляют р-р 0,4033 *г* $POCl_3$ в 10 *мл* абс. эфира (стояние 2 часа, 0°). Р-р смешивают с 60 *мл* 0,2 н. взвеси $Ca(OH)_2$; удалив воздух, запаивают в атмосфере N_2, взбалтывают 24 часа в темноте, отгоняют эфир и воду, извлекают Ca-соль эфиром, высушивают растворением в C_6H_6 с отгонкой азеотропной смеси, выход 47%, т. пл. 210—211° (разл., из сп.); **б**) к р-ру 0,0026 моля $POCl_3$ в 50 *мл* сухого петр. эфира (0°) прибавляют р-р 0,0052 моля **I** в 50 *мл* петр. эфира (стояние 3 часа, 0°), вводят смесь р-ров 1 *г* **II** и 0,0026 моля C_6H_5Li в эфире, на следующий день (0°) добавляют равный объем воды, сгущают в вакууме, растворяют в эфире, промывают 1%-ной H_3PO_4 и водой, обрабатывают взвесью 4 *г* $Ca(OH)_2$ в 50 *мл* воды, выход 76,5%. Na-соль $C_{54}H_{89-91}O_{12-13}P_3Na_4$: эфирный р-р фосфорного эфира **II** (см. выше) из 1 *г* **II**, взбалтывают с р-ром 2 *г* $Na_3PO_4 \cdot 10H_2O$ в 50 *мл* воды, водн. слой извлекают C_6H_6, экстракты соединяют с эфирным слоем, упаривают в вакууме (~20°), остаток промывают абс. спиртом, Na-соль растворяют в эфире, выход 32,3%, т. пл. 215—216° (разл.). Ba-соль $C_{81}H_{131}O_{12}P_3Ba_2$: из эфирного р-ра Na-соли + 0,1 н. $Ba(OH)_2$, т. пл. 193—194° (разл.). Ba-соль $C_{54}H_{92}O_{10}P_2Ba$: из дихлорфосфорного эфира **II**, выход 96%, т. пл. 175—180° (разл.). Кроме Na соли, остальные нерастворимы в воде, растворяются в углеводородах. Приведены спектроскопич. данные (УФ- и ИК-) для солей. Р. Е.

19383. Изучение придомирмецина — инсектицида из природного секрета *Iridomyrmex humilis* Mayr. **Фуско, Траве, Верчеллоне** (Ricerche sull' Iridomirmecina, l'insetticida naturale secreto dalla *Iridomyrmex humilis* Mayr. Fusco R., Trave R., Vercellone A.), Chimica e industria, 1955, **37**, № 4, 251—258 (итал.)

С целью определения структуры изучен придомирмецин (**I**) — антибиотик и инсектицид, выделенный из секрета анальной железы обыкновенных серебристых муравьев (*Iridomyrmex humilis*). **I**, $C_{10}H_{12}O_2$, т. пл. 60—61°, $[\alpha]_D + 210°$ (4%, сп.) медленно растворяется в водн. щелочах, при подкислении выделяется неизмененным, к к-там устойчив, не реагирует с Br_2 в CCl_4 и разб. $KMnO_4$, не гидрируется над Pt-чернью, пробы на COOH, OH и $>C=O$-группы отрицательны. Из свойств **I** и соотношения C : H в его молекуле следует, что **I** — лактон, содержащий циклопарафиновое кольцо. Наличие лактонного кольца подтверждается р-цией **I** с 50%-ным спиртовым гидразином (совместное выпаривание) с образованием производного $C_{10}H_{20}O_2N_2$, т. пл. 144° (из сп.-воды; 1 : 1), окислением **I** посредством $KMnO_4$ в 5%-ном NaOH (6 час., т-ра не выше 25°) с образованием дикарбоновой к-ты (**II**), т. пл. 117—118° (из воды), ангидрид **II** (перегонка при 190—200° или действие CH_3COCl при 45—50°, 30 мин), т. пл. —5°; диметиловый эфир (эфир. р-р CH_2N_2, 12 час.), т. кип. 78—80° / 0,5 *мм*. Окисление **II** (или **I**) посредством $KMnO_4$ при нагревании или хромовой к-той приводит только к продуктам глубокой деструкции молекулы. В молекуле **I** содержится две C-CH_3-группы (видоизмененное определение по Куну нагреванием с окислительной смесью при 105°, 15 час. в трубке Кариуса), одна из которых находится в α-положении к CO-группе. **I** не конденсируется с диэтилоксалатом в присутствии C_2H_5OK; из р-ра в горячем матанольном 5%-ном KOH (кипячение 2 час.) подкислением выделен изомер **I**, т. пл. 56,5—57°, $[\alpha]_D - 52,5°$. Бромирование **I** (100°) проходит с выделением 1 моля HBr и образованием малостойкого бромида (**III**); дебромирование **III** хинолином (160°, 1 час) дает соединение с этиленовой связью, при окислении которого получена к-та $C_7H_{12}O_2$, т. пл. 116° (после возгонки в вакууме); дебромирование **III** спиртовой щелочью дало в-во $C_{10}H_{16}O_3$, т. кип. 90° / 1 *мм*, устойчивое к $KMnO_4$. При нагревании 3 *г* **I** с 24 *мл* 36%-ной HCl (180°, 6 час. в трубке Кариуса) получено 1,6 *г* в-ва $C_9H_{17}Cl$ (**IV**), т. кип. 65—67°/15 *мм*. Попытки дехлорирования **IV** ($NaNH_2$ в вазелине при 150°, кипячение с хинолином) дали небольшие кол-ва ненасыщ. продуктов, большая часть **IV** возвращалась неизмененной; аналогично при попытках замены Cl на OH (влажная Ag_2O или $Ba(OH)_2$ при 180°) или на $(CH_3)_2N$-группу (действие $HN(CH_3)_2$) большая часть **IV** также возвращалась неизмененной; наличие в **IV** группировки CH_2Cl доказано р-цией с $AgNO_2$ (кипячение) с образованием первичного нитросоединения (нитроловая р-ция). Р-ция **I** с HJ в присутствии красного P или Ag (180°, 3 часа) привела к глубоким изменениям молекулы **I**: образованию легких углеводородов, CO_2 и (в случае P) фосфорорганич. соединений. Нагревание (3—4 мин.) 5 *г* **I** с 40 *г* 70—75%-ной HJ дало 8.2 *г* к-ты $C_{10}H_{17}O_2J$ (**V**), т. пл. 138—139°, которая растворяется в р-ре бикарбоната; при подкислении р-ра выделяется неизмененный **I**. Восстановление **I** посредством $LiAlH_4$ (эфир, кипячение 2 час.) дает

в-во $C_{10}H_{20}O_2$, т. кип. 112—115° / 2 *мм*. Нагревание Ag-соли **II** с J_2 (150°, 2 час.) по Виндаусу привело к образованию лактона $C_9H_{14}O_2$, т. кип. 110—112° / 15 *мм*, что указывает на принадлежность лактонного кольца в **I** к δ- или ε-типу. Действие C_6H_5MgBr на диметиловый эфир. **II** (эфир кипячение 3 час.) привело к в-ву $C_{28}H_{30}O_2$, т. кип. 175—180° / 2 *мм*, которое при окислении щел. $KMnO_4$ дало C_6H_5COOH и немного (10% теоретич.) лактона $C_{21}H_{22}O_2$ или $C_{20}H_{20}O_2$, т. пл. 171° (после возгонки в вакууме). **V** с CH_2N_2 в эфире (0°) дает метиловый эфир (**VI**), т. кип. 88—90° / 0,3 *мм*. Восстановление **VI** над 5%-ным Pd / C дало метиловый эфир к-ты $C_{11}H_{20}O_2$ (**VII**), т. кип. 95,5° / 14 *мм*, n_D^{17} 1,4479, $[\alpha]_D^{17}+16,57°$; омыление **VII** (водн. NaOH) дало к-ту $C_{10}H_{18}O_2$ (**VIII**), т. кип. 92—94° / 0,2 *мм*, этерификация которой (CH_2N_2) вновь дала **VII**. **VIII** содержит две CH_3-группы (по Куну). При действии C_6H_5MgBr на **VII** (эфир, кипячение 8—10 час.) образуется карбинол $C_{22}H_{28}O$, т. кип. 140—145° / 0,5 *мм*, который при действии $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COCl (кипячение 8 час.) легко дегидратируется до олефина $C_{22}H_{26}$ (**IX**), т. кип. 125—130° / 0,5 *мм*, т. пл. 63—67°, что указывает на наличие в исходной к-те **VIII** H атома в α-положении к карбоксилу. Озонирование **IX** привело к большому кол-ву бензофенона и небольшому кол-ву кетона $C_9H_{16}O$ (**X**), семикарбазон, т. пл. 187—189° (из воды). Из **X** по р-ции Шмидта (C_6H_6, конц. H_2SO_4, охлаждение льдом + NH_3, затем 30 мин. при обычной т-ре) получена смесь двух изомерных амидов $C_9H_{17}ON$, т. кип. 93—97° / 1 *мм*, т. пл. 73—75° (из воды), гидролиз которой (10%-ная HCl, 130°, 5 час.) дал амин, *n*-нитробензоильное производное $NO_2C_6H_4CONHC_7H_{13}$, т. пл. 143—144° (из 40%-ной CH_3COOH). На основании всех этих данных **I** придана частичная структура $CH_3\cdot(C_5H_7)CH(CH_3)COOCH_2$, циклопарафиновому кольцу на основании ИК-спектра придана циклопропановая структура. Л. Я.

19384. Аминокислоты. XIII. Реакция некоторых эфиров ацилированных β-аминокислот с реактивом Гриньяра. Кеглевич (The reaction of some N-acylated β-amino acid esters with the Grignard reagent. Amino acids. XIII. Keglević D.), Arhiv kemiju, 1954, **26**, № 2, 83—87 (англ.)

Изучена р-ция Гриньяра с некоторыми эфирами ацилированных β-аминокислот. Показано, что этиловый (I) и метиловый (II) эфиры 3-ацетамино-5-метилгексанкарбоновой к-ты образуют с C_6H_5MgBr (**III**) смолистый продукт неопределенного состава. Метиловый эфир N-бензоиллейцина образует в тех же условиях оптически деятельный 1,1-дифенил-2-бензоиламино-4-метилпентанол-1 (**IV**). Подобным же образом реагирует метиловый эфир (—)-3-бензоиламино-5-метилгексанкарбоновой к-ты (**V**) и этиловый эфир N-бензоил-β-аланина. Наилучшие результаты получены при мол. соотношении эфира β-аминокислоты и **III**, равном 1 : 20, при нагревании (6 час.) сначала в эфире, потом в C_6H_6. Возможно, что инертность эфиров β-аминокислот в р-ции Гриньяра объясняется образованием водородной связи между карбоксильной и аминогруппами. К 25 *мл* абс. спирта, насыщ. HCl, прибавляют 0,031 моля (+)-β-гомолейцина, $[\alpha]_D^{20}+28\pm1°$ (*c* 3,00; вода), и 20 *мл* абс. спирта; нагревают 2 часа и отгоняют спирт (вакуум). К остатку **I** прибавляют 0,07 моля CH_3COONa (безводн.) и 0,1 моля $(CH_3O)_2O$, нагревают на водяной бане 30 мин., отгоняют CH_3COOH (вакуум) и извлекают эфиром; выход **I** 79,4%, т. кип. 85—90° / 0 04 *мм*, $[\alpha]_D^{20}-30,3\pm1°$ (*c* 2,30; абс. сп.). 40 *мл* абс. CH_3OH приливают к 0,034 моля (+)-β-гомолейцина, $[\alpha]_D^{20}+28\pm1°$ (*c* 3,00; вода), оставляют на 30 мин. (20°), нагревают на бане 30 мин., отгоняют спирт, остаток растворяют в сухом $CHCl_3$ (40 *мл*) и пропускают через р-р сухой NH_3 (20 мин., лед), фильтрат упаривают (вакуум). Масло бензоилируют в р-ре пиридина (0,045 моля C_6H_5COCl и 15 *мл* пиридина) и извлекают эфиром; выход **V** 68,37%, т. кип. 136—140° / 0,03 *мм*. $[\alpha]_D^{18}-76,1+1°$ (*c* 1,08; бзл.), $[\alpha]_D^{18}-9\pm2°$ (*c* 2,11; CH_3OH). Из метилового эфира N-бензоил-*l*-лейцина (0,008 моля), $[\alpha]_D^{18}-20,89\pm1°$ (*c* 2,63; CH_3OH) получен **IV**, выход 50%, т. пл. 192—194°, $[\alpha]_D^{18}-67,9°\pm1°$ (*c* 1,324; сп.). К р-ру **III** (из 0,485 моля C_6H_5Br и 0,39 моля Mg) в 170 *мл* эфира прибавляют 0,029 моля **V** в 40 *мл* эфира, нагревают 2 часа, отгоняют эфир в вакууме, вливают 75 *мл* сухого C_6H_6 и поднимают постепенно т-ру до 100° (масляная баня). Разлагают полученный продукт льдом (100 *г*) и разб. HCl, экстрагируют C_6H_6, безводн. эфиром. Отгоняют р-ритель и остаток перегоняют с водяным паром (вакуум; 6 час.) для удаления дифенила. Оставшееся масло перегоняют в вакууме, собирают фракцию с т. кип. 138—168° / 0,03 *мм* и хроматографируют на Al_2O_3, вымывая C_6H_6. Выход (—)-1-фенил-3-бензамино-5-метилгексанона-1 (**VI**) 33,07%, т. пл. 111—112° (бзл. + петр. эф. и сублимация при 150—160° / 0,02 *мм*), $[\alpha]_D^{17}-85,2°\pm2°$ (*c* 1,420; бзл.); семикарбазон, т. пл. 205—207°. К **III** (0,43 моля Mg, 0,53 моля C_6H_5Br) в 118 *мл* эфира прибавляют постепенно (0°) 0,024 моля этилового эфира N-бензоил-β-аланина в 30 *мл* эфира. Смесь обрабатывают аналогично **VI**. Выход 1,1-дифенил-3-бензаминопропанола-1 15,7%, т. пл. 148—150° (бзл.-петр. эф.). Из маточного бензольного р-ра хроматографированием на Al_2O_3 (р-ритель C_6H_6) получают 1-фенил-3-бензаминопропанон-1, т. пл. 92—93° (бзл. + + петр. эф.), выход 25%; семикарбазон, т. пл. 192—193°. А. В.

19385. Синтез природной поли-D-глутаминовой кислоты—иммуноспецифического гаптена бацилл сибирской язвы и группы *B. subtilis*. Брукнер, Вейн, Кайтар, Ковач (Synthese des immunspezifischen Haptens (der natürlichen Poly-D-glutaminsäure) der Anthrax-subtilis-Bazillengruppe. Bruckner V., Wein J., Kajtar M., Kovacs J.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 16, 463 (нем.)

Синтезирована γ-поли-D-глутаминовая к-та (**I**), выделенная ранее из бацилл сибирской язвы и грамположительных бацилл группы *B. subtilis*, а также из их питательных сред (РЖХим, 1954, 12806, 27123, 34212). Для синтеза **I** применен метод, использованный в L-ряду (РЖХим, 1955, 26353; 1956, 4008). Из D-глутаминовой к-ты получен α, α′-диметиловый эфир γ-D-глутамил-D-глутаминовой к-ты (**II**), т. пл. 127—129°; его карбобензоксипроизводное (**III**), т. пл. 110° превращено в смешанный ангидрид (**IV**) и далее в тиофениловый эфир (**V**), т. пл. 135°. Полученный из **V** бромгидрат **VI** (ср. РЖХимБх, 1955, 3746) действием $(C_2H_5)_3N$ превращен в метиловый эфир **I**, омыленный избытком 0,3 н. NaOH (1 час, 100°). **I** очищена через Cu-соль, затем

$$RNHCH(COOCH_3)CH_2CH_2CONHCH(COOCH_3)CH_2CH_2COR'$$

II R = H, R′ = OH; **III** R = $C_6H_5CH_2OCO$, R′ = OH; **IV** R = $C_6H_5CH_2OCO$, R′ = $OCOOC_2H_5$; **V** R = $C_6H_5CH_2OCO$, R′ = SC_6H_5; **VI** R = H, R′ = SC_6H_5

диализом и является смесью полимергомологов. Синтетич. и природная **I** дают положительную р-цию с сывороткой иммунных к сибирской язве лошадей до разбавления 10^6. Изомеры **I** — α-поли-D-α-поли-L- и γ-поли-L-глутаминовые к-ты серологически неактивны. В. Н.

19386. **Реакция α-тиоациламинокислот. Их превращение в тиазолоны и производные последних.** **Джепсон, Лосон, Лотон** (Reactions of α-thioacylamino-acids. Their conversion into thiazolones and derivatives thereof. Jepson J. B., Lawson Alexander, Lawton V. D., Miss), J. Chem. Soc., 1955, June, 1791—1797 (англ.)

Изучено тиоацилирование α-аминокислот (**I**) различными реагентами. Хорошие результаты дали метилтиобензоат (**II**) и алифатич. тионовые эфиры $RCSOCH_3$ (метод А), полученные из соответствующих нитрилов через имидаты $RC(=NH)-OCH_3$ действием на последние H_2S. (Тиобензоилтио)-уксусная к-та $C_6H_5CSSCH_2COOH$ и (фенилтиоацетилтио)-уксусная к-та (ср. Kjaer, Acta chem. scand., 1950, 4, 1347; 1952, 6, 327 и 1374) удовлетворительно тиоацилируют все **I**, исключая α-аминоизомасляную к-ту (метод Б). Получить дитиоэфиры $RCSSCH_2C_6H_5$ действием H_2S на синтезированные из соответствующего цианида и толуол-ω-тиола тиоимидаты $RC(=NH)SCH_2C_6H_5$, где $R = CH_3$ и $CH_2C_6H_5$, не удалось: образуются тиол и тиоамид. α-Тиоациламинокислоты (**III**) при ~20° реагируют с спирт. р-ром $AgNO_3$, образуя кислородные аналоги и Ag_2S, что может служить удобным методом для идентификации тионовой группы. Из тиогиппуровой к-ты (**IV**) действием свежеосажденной Ag_2O получается 2-фенилоксазолон-5 (**V**), другие обессеривающие агенты менее пригодны. **III** циклизуются в тиазолоны $\overline{N=C(R)SCOCHR'}$ (**VI**) и в особых условиях в 5-ацилокситиазолы (**VII**). Тиазолоновое кольцо легко раскрывается действием аминов, образуя тиоациламиноамиды (**VIII**); с ацетоном и ароматич. альдегидами **VI** образуют 4-алкилиденпроизводные (**IX**). «Ортоформиат»-синтезом, примененным к **IV** и другим **III**, приготовлены метиноксонолы. Из Na-соли **IV** и ангидридов к-т получены гетероалкилидентиазолоны (**X**). В эфирный р-р эквимолярных кол-в *н*-гексанцианида и CH_3OH при 0° пропускают сухой HCl, выделяется хлоргидрат метилового эфира имида гексановой к-ты, выход 90%, т. пл. 91° (из диоксана-эф.), обработкой 5 н. NaOH и экстракцией эфиром получают свободный имидат (**XI**), выход 80%, т. кип. 60—62°/18 *мм*. Аналогично из $C_6H_5CH_2CN$ и $C_6H_5CH_2SH$ получен хлоргидрат бензилфенилтиоацетимидата, т. пл. 138—142° (разл.; из ацетона-хлф.). Действием 3 *экв* водн. р-ра K_2CO_3 получено основание, выход 89%, т. пл. 47—48° (разл.; из сп.). В сухой эфирный р-р **XI** пропускают H_2S до прекращения выпадения $(NH_4)_2S$, фильтрат обрабатывают водою, эфирный слой встряхивают 18 час. с р-ром глицина (**XII**) в 3 н. NaOH; водн. слой подкисляют при 0° конц. HCl и экстрагируют эфиром тиогексаноилглицин, выход 40% (на цианид), т. пл. 108° (из воды). Сухой H_2S пропускают при 0° через р-р 25 *г* метилбензимидата (т. кип. 106°/24 *мм*) в 25 *мл* эфира, через 1 час. р-р встряхивают с водой; в высушенный эфирный р-р добавочно 2 часа пропускают H_2S, выделяют **II**, выход 81%, т. кип. 112—116°/21 *мм*. Для получения **III** 0,05 моля **II** в 25 *мл* эфира встряхивают 18 час. с р-ром 0,055 моля **I** в 30 *мл* 3 н. NaOH; водн. слой при 0° подкисляют конц. HCl. Получены новые тиобензамидокислоты $C_6H_5CSNHCHR'COOH$ (приводятся: исходная к-та, R', метод получения, выход в %, т. пл. в °C): DL-аспарагиновая (**XIII**), CH_2COOH, А и Б, 52 и 79, 162 (из этилацетата) (**XIV**); DL-глутаминовая (**XV**), $(CH_2)_2COOH$, А и Б, 47 и 76, 159 (из **XIV**); DL-валин (**XVI**), *изо*-C_3H_7, Б, 73, 90 (из **XIV**); DL-норлейцин, *н*-C_4H_9, Б, 72, 142 (из **XIV**); DL-фенилуксусная, C_6H_5, Б, 80, 145 (из **XIV**); DL-фенилаланин (**XVII**), $CH_2C_6H_5$, А и Б, 70 и 78, 115 (из **XIV**); DL-тирозин, $CH_2C_6H_4OH$, Б, 40, 108 (из воды); DL-серин, CH_2OH, Б, 83, 139 (из бзл.); DL-метионин, $CH_2CH_2SCH_3$, Б, 75, 95 (из бзл.). Для получения **V** 2 *г* **IV** и 7,8 *г* свежей Ag_2O в 70 *мл* абс. эфира встряхивают 40 час., центрифугируют и выпаривают, выход 61%, т. пл. 86° (из сп.). 2-Фенилтиазолон-5 (**XVIII**) получают нагреванием (1 час, ~100°) 2 *г* **IV** в 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выпариванием в вакууме и экстрагированием остатка кипящим петр. эфиром, т. пл. 84° (из петр. эф.), хлоргидрат 149° (из **XIV**); пикрат, т. пл. 122° (из **XIV**). Аналогично получены следующие **VI** (приводятся исходная к-та, R, R', т. пл. в °C, т. пл. пикрата в °C); аланин (**XIX**), C_6H_5, CH_3, 96 (из **XIV**), 154 (из **XIV**); **XVI**, C_6H_5, *изо*-C_3H_7, 69 (из петр. эф.), 117 (из сп.); лейцин, C_6H_5, *изо*-C_4H_9, 41 (из петр. эф.), 98 (из сп.); **XVII**, C_6H_5, $CH_2C_6H_5$, 72—73 (из петр. эф.), 123 (из сп.); **XIII**, C_6H_5, CH_2COOH, 154 (из петр. эф., бзл.), —; **XV**, C_6H_5, $(CH_2)_2COOH$, 152 (из петр. эф., бзл.), —; **XII**, $C_6H_5CH_2$, H, 45 (из петр. эф.), 106 (из сп.); **XIX**, $C_6H_5CH_2$, CH_3, 87 (из петр. эф.), 144 (из сп.). **VI** из тиобензоиласпарагиновой и глутаминовой к-т получены растворением к-т в теплом $(CH_3CO)_2O$, прибавлением C_6H_6 и охлаждением. Эти **VI** не образуют пикратов. 2-Фенил-4, 5-бензо-1,3-тиазинон-6 приготовляют растворением 2 *г* (тиобензоил)-антраниловой к-ты в 10 *мл* теплого $(CH_3CO)_2O$, т. пл. 113° (из петр. эф.). **VIII** приготовлены кипячением (несколько минут) **VI** в толуоле с соответствующим амином. Получены: анилиды следующих к-т (приводятся к-та, т. пл. анилида в °C (из водн. сп.)): тиобензоилглицин 152; фенил-(тиоацетил)-глицин, 165; тиобензоил-DL-аланин, 155; фенил-(тиоацетил)-DL-аланин, 159; тиобензоил-DL-валин, 215; тиобензоил-DL-лейцин, 164; тиобензоил-DL-фенилаланин, 176—177; тиогексаноилглицин, 113; тиобензоил-DL-норлейцин 165 (из сп.); фенил-(тиоацетил)-DL-лейцин, 170 (из сп.); морфолид тиобензоилглицина, 158 (из сп.); фенилгидразид тиобензоилглицина, 190 (из сп.); бензиламид фенил-(тиоацетил)-глицина, 130 (из водн. сп.). Пример получения **IX**: 1,7 *г* **XVIII**, 5 *мл* спирта, 1 *мл* бензальдегида и 1 каплю пиридина нагревают 30 мин. ~100°, выпадает 4-бензилиден-2-фенилтиазолон-5, выход 1,8 *г*, т. пл. 130° (из сп.); нагреванием его 3 часа в C_6H_6 с анилином и кристаллом $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ получают анилид тиобензамидокоричной к-ты, выход 89%, т. пл. 149° (из сп.). Получены следующие **IX** (приводятся выход в %, т. пл. в °C): 4,4'-метилбензилиден-2-фенилтиазолон-5, 68, 121 (из сп.); 4-(2,3-диметоксибензилиден)-2-фенилтиазолон-5, 70, 127 (из сп.); 2-фенил-4-изопропилидентиазолон-5, 54, 99 (из сп.) (получен кипячением 15 час. 1,5 *г* **XVIII**, 0,75 *г* безводн. CH_3COONa, 25 *мл* ацетона и нескольких капель пиридина, выливают на лед). Пример получения **VII**: (метод А) 4 *г* **IV**, 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 5 капель пиридина нагревают (1 час, ~100°); р-ритель отгоняют в вакууме, выход 88%, т. пл. 59° (из сп.); пикрат, т. пл. 125° (из сп.); (метод Б) **XVIII** нагревают с избытком CH_3COCl в C_6H_6, выпавший хлоргидрат обрабатывают 3 н. NaOH под слоем эфира; получены следующие **VII** (приведены в-ва, т. пл. в °C, т. пл. в °C пикрата): 5-ацетокси-2-бензилтиазол, —, 147 (из сп.); 5-ацетокси-4-метил-2-фенилтиазол, 110 (из сп.), 155 (из сп.); 5-ацетокси-2-бензил-4-метилтиазол, т. кип. 140°/0,1 *мм*, т. пл. 33°, моногидрат, т. пл. 46°, пикрат, т. пл. 108° (из сп.), и 5-бензоилокси-2-фенилтиазол (метод Б), 129 (из сп.), 162—163 (из сп.). 3,2 *г* **IV**, 3 *мл* ортоуксусного эфира (**XX**), 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 150 *мл* ксилола нагревают (1 час, ~100°), р-ритель отгоняют в вакууме; остаток экстрагируют горячим петр. эфиром, получают 4-этоксиэтилиден-2-фенилтиазолон-5 (**XXI**), выход 1 *г*, т. пл. 96° (из петр. эф.); 4-оксиэтилиден-2-фенилтиазолон-5 (**XXII**) получают по методу А. 1 *г* **XXI** кипятят 15 мин. с 10 *мл* воды, выход 0,5 *г*, т. пл. 129° (из воды); метод Б: 4,3 *г* Na-соли **IV**, 6 *мл* 2-пиколина и 6 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают (30 мин. ~100°), прибавляют 4 *мл* спирта

и выливают в 30 *мл* воды, подкисляют 20 *мл* 5 н. HCl, выход 3 *г*; из **XXI** обработкой анилином при ~20° получают 4-анилиноэтилиден-2-фенилтиазолон-5, т. пл. 138° (из сп.). Получены: 4-оксипропилиден-2-фенилтиазолон-5 (метод Б), т. пл. 84°; 2-фенил-4-фталидилидентиазолон-5 [2 *г* Na-соли **IV**, 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и фталевый ангидрид нагревают 1,5 часа при ~100°, т. пл. 274° (из толуола)]. Пример р-ции **III** с ортоэфирами: 3,2 *г* **IV**, 2,8 *г* ортомуравьиного эфира и 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 10 мин., твердую массу промывают спиртом, получают ди-(2-фенил-4-тиазолон-5-)-метиноксонол (**XXIII**), выход 2,5 *г*, т. пл. 245° (разл.; из толуола-**XIV**). Получены (приведены названия в-в, т. пл. в °С (особенности получения)): ди-(2-*п*-нитрофенил-4-тиазолон-5)-метиноксонол, 286 (разл.); метилди-(2-фенил-4-тиазолон-5)-метиноксонол (**XXIV**), 284 (разл.; из толуола), [применялся **XX**, который также получен кипячением р-ра эквимолекулярных кол-в **XVIII** и **XXI** с несколькими каплями $(CH_3CO)_2O$ или триэтиламина]; метилди-(2-бензил-4-тиазолон-5)-метиноксонол (**XXV**), 170 (разл.; из **XIV**) [2,1 *г* фенилтиоацетилглицина, 1,8 *мл* **XX** и 1,9 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 2 часа, выход 1 *г*]; этилди-(2-фенил-4-тиазолон-5)-метиноксонол (**XXVI**), 246 (разл.; из толуола) (с ортопропионовым эфиром, выход 50%).

XXIII $R = C_6H_5$, $R' = H$; **XXIV** $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$; **XXV** $R = CH_2C_6H_5$, $R' = CH_3$; **XXVI** $R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$

Приведены данные УФ-спектров **VI**, **XVIII**, **XXII** — **XXVI**. П. С.

19387. Синтез пептидов аминолизом нитрофенильных эфиров. Боданский (Synthesis of peptides by aminolysis of nitrophenyl esters. Bodánszky M.), Nature, 1955, **175**, № 4459, 685 (англ.)

Изучена сравнительная реакционная способность различных эфиров фталилглицина [фенилового (**I**), т. пл. 123—124°, тиофенилового (**II**), т. пл. 103—104°, *о*-нитрофенилового (**III**), т. пл. 169—171°, *м*-нитрофенилового (**IV**), т. пл. 160—161°, *п*-нитрофенилового (**V**), т. пл. 180—181°] при взаимодействии (кипячение в р-ре C_6H_6) с этиловым эфиром глицина и приводящем к этиловому эфиру фталилглицилглицина (**VI**). Выход **VI** за 20 мин. из **I** 2,6, из **II** 30,8 из **III** 76,0, из **IV** 82,7, из **V** 75,2%. Динитрофенильный эфир фталилглицина (т. пл. 217°) в диоксане быстро реагирует с этиловым эфиром глицина с выделением тепла. Описанный метод синтеза пептидов должен иметь преимущества перед хлорангидридным, азидным и методом смешанных ангидридов в тех случаях, когда одновременно присутствуют амино- и оксигруппы. С. А.

19388. Новый метод синтеза макроциклических пептидов. Шихан, Ричардсон (A new method for the synthesis of macrocyclic peptides. Sheehan John C., Richardson Wallace L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 24, 6329—6330 (англ.)

Предложен новый метод синтеза макроциклич. пептидов. Азид хлоргидрата триглицерина, полученный избирательным диазотированием гидразида триглицина (**I**), циклизуется при нейтр-ции разб. р-ра в циклотриглицин $\overline{NHCH_2CONHCH_2CONHCH_2CO}$ (**II**). 0,112 моля хлорангидрида фталилглицина в 100 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют за 30 мин. при перемешивании и т-ре от —45 до —40° к смеси 0,23 моля $N(C_2H_5)_3$ и 0,112 моля хлоргидрата этилового эфира диглицина в 300 *мл* CH_2Cl_2. Выход этилового эфира фталилтриглицина (**III**) 84%, т. пл. 232,5—233° (из $HCON(CH_3)_2$). 0,1 моля $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ прибавляют к нагретой до кипения суспензии 50,4 ммоля **III** в 500 *мл* спирта. Через 18 час. (25°) упаривают р-р досуха и оставляют остаток на 16 час. при 0,01 *мм*. Прибавляют 150 *мл* 0,5 н. HCl, через 2 часа (4°) фильтруют и фильтрат высушивают при замораживании; выход хлоргидрата этилового эфира триглицина (**IV**) 84%, т. пл. 214—217° (разл.; из абс. сп.). 14 ммолей $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ прибавляют к 3,75 ммоля **IV** в 50 *мл* горячего спирта. Через 3 дня упаривают в вакууме, растворяют остаток в 25 *мл* воды, пропускают через амберлит IRA-400 и выделяют **I**, выход 80%, т. размягч. 205° (из сп.). К 4 ммолям **I** в 8 ммолях 0,2083 н. HCl при 0° прибавляют 4 ммоля $NaNO_2$ в 2 *мл* воды. Через 15 мин. выливают в 2 *л* ледяной воды, прибавляют 5 *г* $NaHCO_3$ и оставляют на 40 час. при 4°. Прибавляют 2 н. HCl до pH 5, упаривают до 50 *мл*, прибавляют 350 *мл* ацетона и осадок обрабатывают 25 *мл* воды. Из нерастворимого в воде в-ва (0,542 *г*) выделяют **II**, выход 42%, т. разл. 350—365° (из воды); нингидринная р-ция отрицательна. С. А.

19389. Химия и синтез белков. Ногути (蛋白質合成の化學. 野口順藏), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1955, 8, № 7, 284—291 (япон.)

Обзор. Библ. 63 назв. В. Ш.

19390. Теогаллин как галлоиловый эфир хинной кислоты. Картрайт, Робертс (Theogallin as a galloyl ester of quinic acid. Cartwright R. A., Roberts E. A. H.), Chemistry and Industry, 1955, № 9, 230—231 (англ.)

Теогаллин (**I**), выделенный из чайных листьев (РЖХим, 1955, 40281) является галлоиловым эфиром хинной к-ты. **I** очищают хроматографированием на бумаге а) с 2%-ной CH_3COOH и б) с бутанолом-CH_3COOH-водой (4 : 1 : 2,2), с извлечением CH_3OH. После гидролиза **I** (100°, 1 час) 6 н. HCl и удаления галловой к-ты (эфиром) и HCl (в вакууме), остаток при хроматографировании на бумаге (р-ритель б) дает при проявлении $NaJO_4$ и бензидином пятно (R_f 0,30), характерное для хинной к-ты (**II**), и более слабые пятна, R_f 0,15, 0,53 и 0,77. **II** после нагрева (100°, 1 час) с 6 н. HCl также обнаруживает при хроматографировании на бумаге все 4 пятна, из них $R_f = 0{,}53$ соответствует γ-лактону **II**. Для обнаружения **II** ранее описанный метод (Edward, Waldron, J. Chem. Soc., 1952, 3631) изменен: хроматограмму орошают насыщ. р-ром $NaJO_4$ + вода (1 : 2), через 20 мин., р-ром 50 *мг* нитропруссида Na и 50 *мг* пиперазина в 2 *мл* воды и 10 *мл* этанола; после нагревания (100°, 5 мин.), **II** и продукты ее превращения (при действии HCl) дают оранжевое пятно, иногда с зелеными краями. Сахара и полиолы не дают этой р-ции. Ю. Л.

19391. Номенклатура сантонина и родственных соединений. Абэ, Харукава, Исикава, Мики, Суми (Nomenclature of santonin and related compounds. Abe Yasuo, Harukawa Tadatsugu, Ishikawa Hisashi, Miki Takuichi, Sumi Masao), Chemistry and Industry, 1955, № 4, 91 (англ.)

Для четырех рядов соединений группы сантонина (**I**), различающихся ориентацией боковой цепи и конфигурацией $C_{(11)}$, предложена рациональная номенклатура, в основе которой лежит структура 4β,9-диметил-6β-изопропил-*A*/*B* *цис*-декалина, названного эусантонаном (**II**). Поскольку известно, что природные **I**. (—)-α-**I** и (—)-β-**I** имеют ту же конфигурацию, как и кольца *A* и *B* стероидов, следует принять нумерацию атомов и обозначение ориентации связей (α, β), принятые для стероидов. 7-*эпи*-изомеры, несущие изопропильную боковую цепь в *II*-положении могут быть названы *изо*соединениями, а изомеры, имеющие *A*/*B*-*транс*-конфигурацию можно обозначить приставкой *алло*. Соединения, в которых $C_{(12)}$ или $C_{(13)}$ имеют CH_3-группу, замещ. на COOH-группу, часто встречающиеся в химии **I** — эусантонановыми-12 к-тами; если конфигурация

XUM

при $C_{(11)}$ та же, как и у (—)-α-I, то к-та может быть названа эусантонановой к-той, а ее $C_{(11)}$-изомер 11-*эпи*-эусантонановой к-той. α-(1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9-октагидро-4,9-диметил-3-оксонафтил-6)-пропионовая к-та *B* (III) может быть названа 3-оксоизоэусантоненовой к-той и ее $C_{(11)}$-эпимер, *A*-к-та —3-оксо-11-*эпи*-изоэусантоненовой-4 к-той (IV); *C*-к-та 3-оксоэусантоненовой 4 (V), *D*-к-та 3-оксо-11-*эпи* - эусантоненовой-4 (VI). Сантонин A-лактон 6-α-окси- 3 -оксо - 11-*эпи*- изосантонадиеновой-1,4 к-ты (VII), I*B* — лактон 6-α-окси-3-оксоизоэусантонадиеновой-1,4 к-ты (VIII); I*C* — лактон 6-β-окси-3-оксоэусатоннадиеновой-1,4 к-ты (IX) и I*D* — лактон 6-β-окси-3-оксо-11-эпиэусантонадиеновой-1,4 к-ты (X). Что касается природных I и сантониновых к-т, полученных из них, то желательно сохранить для них старые названия (α-I и т. д.), так как они вошли во всеобщее употребление. К. У.

19392. Номенклатура сантонинов. Коккер, Кан (Nomenclature of the santonins. Cocker W., Cahn R. S.), Chemistry and Industry, 1955, № 14, 384 (англ.)

Авторы возражают против предложенной ранее (см. реф. 19391) номенклатуры, в частности, использования префиксов «*эпи*», «*изо*», «*алло*» для синтезированных стереоизомеров сантонина. Л. А.

19393. Исследования в области синтеза сантонина. Часть IV. Получение лактонов 1,2,3,4,7,10-гексагидро-1-окси-8, 10-диметил-7-оксо-2-нафтилуксусной кислоты (норсантонина) и 1,2,3,4,5,6,7,10-октагидро-1-окси-10-метил-7-оксо-2-нафтилуксусной кислоты. Ганстон, Таллок (Experiments on the synthesis of santonin. Parts IV. The preparation of the lactone of 1,2,3,4,7,10-hexahydro-1-hydroxy-8,10-dimethyl-7-oxo-2-naphthylacetic acid (Norsantonin) and of 1,2,3,4,5,6,7,10-octahydro-1-hydroxy-10-methyl-7-oxo-2-naphthylacetic acid. Gunstone F. D., Tulloch A. P.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1130—1136 (англ.)

Синтезированы близкие к сантонину соединения: лактон 1,2,3,4,7,10-гексагидро-1-окси-8,10-диметил-7-оксо-2-нафтилуксусной к-ты—норсантонин (I, R = CH_3 R′ = H) и лактон 1,2,3,4,5,6,9,10-октагидро-1-окси-10-метил-7-оксо-2-нафтилуксусной к-ты (II, R = H). Этиловый эфир 1-метил-2-оксоциклогексен-3-карбоновой-1 к-ты конденсируют по Михаэлю с диэтилмалоновым эфиром (катализатор — C_2H_5ONa, 40 час., выход 74%); после гидролиза (конц. HCl, 40 час.) и декарбоксилирования (ср. часть III РЖХим, 1955, 29072); получают 2-оксо-3-метилциклогексилуксусную к-ту (III), т. пл. 95—99° (из эф.), т. кип. 146—148° / 0,4 *мм*. Выделен лишь один изомер к-ты III; семикарбазон, т. пл. 193—195° (разл., из CH_3OH); *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 93—95° (из водн. сп.). Кипячением с CH_3OH и конц. H_2SO_4 (16 час.) к-ту III переводят в метиловый эфир (IIIa), выход 95%, т. кип. 136—137° / 13 *мм*, n_D^{18} 1,4627. Р-р 50 *г* кетоэфира в 250 *мл* C_6H_6 прибавляют при 0° и перемешивании к иодметилату 1-диэтиламинопентанона-3 (из 42,7 *г* основания и 38,6 *г* CH_3J) в токе N_2, вводят по каплям р-р CH_3ONa (из 6,3 *г* Na в 250 *мл* CH_3OH), кипятят 2 часа, охлаждают, подкисляют CH_3COOH. Отгоняют р-ритель в вакууме (~20°), к остатку прибавляют воду, извлекают эфиром; в-ва кислого характера удаляют и повторно этерифицируют; получают 31,7 *г* невошедшего в р-цию IIIa и метиловый эфир 1,2,3,4,5,6,7,10-октагидро-8,10-диметил-7-оксо-2-нафтилуксусной к-ты (IV, R = R′ = CH_3, R″ = H), выход 10,5 *г*, т. кип. 110—148° / 0,3 *мм*, n_D^{20} 1,510—1,515, $\lambda_{макс}$ 250 *мμ* (lg ε 3,94); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 176—177° (из CH_3COOH). Гидролизом (3 часа) с 5%-ным р-ром NaOH переводят эфир IV в соответствующую к-ту (IV, R=CH_3, R′ = R″ = H), т. пл. 130—135° (из эф. + петр. эф.), $\lambda_{макс}$ 248 *мμ* (lg ε 4,22). 1,02 *г* Br_2 в 10 *мл* CH_3COOH прибавляют по каплям к 0,75 *г* к-ты IV в 60 *мл* эфира + 2 капли 4 н. р-ра HBr, получают 1,6-дибром-1,2,3,4,5,6,7,10-октагидро - 8,10 - диметил- 7-оксо-2 - нафтилуксусную к-ту (V, R = CH_3), выход 0,76 *г*, т. пл. 123—125° (разл., из бзл. + петр. эф.), $\lambda_{макс}$ 253 *мμ* (lg ε 4,04); 700 *мг* V (R = CH_3) в 20 *мл* коллидина нагревают (170°, 2 часа), прибавляют C_6H_6, отделяют бромгидрат коллидина (88%), фильтрат извлекают (0°) 2 н. HCl и 5%-ным Na_2CO_3, отгоняют р-ритель; остаток хроматографируют на силикагеле и вымывают $CHCl_3$ I (R = CH_3, R′ = H), выход 93 *мг*, т. пл. 122—123° (из эф. + CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 243 *мμ* (lg ε 4,05). Из 44 *мг* I, 2,2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 9 *мг* конц. H_2SO_4 (~20°, 4,5 часа) получают лактон 7-ацетокси-1,2,3,4 - тетрагидро-1-окси - 5,8-диметил- 2-нафтилуксусной к-ты (VI, R = H), выход 27 *мг*, т. пл. 148—149° (из CH_3OH + эф.), $\lambda_{макс}$ 273—280 *мμ* (lg ε 3,23), $\lambda_{мин}$ 246 *мμ* (lg ε 2,70). (—)-α-десмотропосантонинацетат (VI, R = CH_3), полученный из сантонина, имеет т. пл. 154—156°. Р-р 150 *мг* IV (R = CH_3, R′ = =R″=H) в 25 *мл* CCl_4 кипятят 2 часа с 120 *мг* N-бромсукцинимида и следами перекиси бензоила, получают 1-бром-1,2,3,4,5,6,7,10-октагидро-8,10- диметил-7-оксо-2-нафтилуксусную к-ту (VIII, R = CH_3, R′ = H), выход 115 *мг*, т. пл. 126—129° (из эф. + CH_3OH + петр. эф.), $\lambda_{макс}$ 246 *мμ* (lg ε 4,12). При кипячении VIII с C_2H_5ONa 4 часа выделено немного нейтр. продукта, т. пл. 146—153°, вероятно лактона 1,2,3,4,5,6,7,10-октагидро-8,10-диметил-7-оксо-2-нафтилуксусной к-ты (II, R = CH_3); очистить его не удалось. Сделаны попытки получения аналога сантонина (I, R′ = R″ = H): а) метиловый эфир 4-метил-3-оксогексилуксусной к-ты (III, R = CH_3) подвергают конденсации с иодметилатом диэтиламинобутан-2-она и Na, получают эфир IV (R = R″ = H, R′ = CH_3), б) к суспензии NH_2Na в эфире (10°, 30 мин. атмосфера N_2) добавляют по каплям IIIa, затем (5°, 1,5 часа) р-р иодметилата диэтиламинобутан-2-она; в этом случае выход IV (R = R″ = H, R′ = CH_3) меньше, т. кип. 144—158°/ 0,4 *мм* и 152—180° / 0,5 *мм*, n_D^{21} 1,5220, семикарбазон, т. пл. 190—196°. Восстановление эфира IV (R = R″ = H, R′ = CH_3) над 5%-ным Pd / C приводит к метиловому эфиру декагидро-10-метил-7-оксо-2-нафтилуксусной к-ты, n_D^{18} 1,4900; семикарбазон, т. пл. 188—191°; превращение этого соединения в I (R = R′ = H) не удалось. Щел. омылением

эфир **IV** ($R = R'' = H$, $R' = CH_3$) переводят в соответствующую к-ту **IV** ($R = R' = R'' = H$), т. пл. 113—115°; другие изомеры выделить не удалось. Обработка к-ты Br_2 приводит к 1,6-дибром-1,2,3,4,5,6,7,10-октагидро-10-метил-7-оксо-2-нафтилуксусной к-те (**V**, $R = H$), выход 59%, т. пл. 130—132° (разл.), $\lambda_{макс}$ 238 *мμ* (lg ε 4,06), из которой обработкой коллидином получен вместо ожидаемого аналога сантонина — монобромлактон (**VII**), т. пл. 115—118° (разл.) Удалить бром из **VII** не удается. При обработке **IV** ($R = R' = R'' = H$) (1,24 *г*) N-бромсукцинимидом (1,1 *г*) получают соответствующую монобромкислоту (**VIII**), т. пл. 133—135° (разл.), которую без очистки подвергают кипячению (4 часа) с C_2H_5ONa (из 124 *мг* Na в 15 *мл* C_2H_5OH); выделяют **II** ($R = H$), т. пл. 136—137° (из эф. + CH_3OH, после хроматографирования на силикагеле), $\lambda_{макс}$ 235 *мμ* (lg ε 4,14). Другой путь синтеза **IV** ($R = R' = R'' = H$): иодметилат 1-диметиламинобутанона-3 (из 110 *г* кетона и 110 *г* CH_3J) конденсируют с 2-метилциклогексаном (86 *г*) в присутствии CH_3ONa (из 16,5 *г* Na) и получают 2,3,4,5,6,7,8,10-октагидро-10-метил-2-оксонафталин (**IX**), выход 19,6 *г*; 33 *г* **IX** бромируют N-бромсукцинимидом в присутствии $(C_6H_5CO)_2O_2$ и после дегидробромирования коллидином (145°) выделяют 2,3,4,5,6,10-гексагидро-10-метил-2-оксонафталин (**X**), выход 15 *г*, т. кип. 80—86°/0,25 *мм*, n_D^{18} 1,5630; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 187—190° (из CH_3COOH). Из 17 *г* **X**, 19 *г* малонового эфира и 2,42 *г* Na в спирте (кипячение 75 мин., атмосфера N_2) получают диэтиловый эфир 1,2,3,4,5,6,7,10-октагидро-10-метил-7-оксонафтилмалоновой к-ты (**XI**, $R = R' = C_2H_5$), выход 11,1 *г*, т. кип. 174—180°/0,2 *мм*, n_D^{20} 1,5105, $\lambda_{макс}$ 239 *мμ* (lg ε 4,21); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 146—150° (из сп.). При кипячении (4 часа) 8 *г* эфира **XI** с 75 *мл* 3 н. спирт. р-ра KOH получают двухосновную к-ту **XI** ($R = R' = H$), выход 1,76 *г* т. пл. 165—168° (разл., из воды). При нагревании кислоты **XI** (10 мин., 205°; 0,2 *мм*), образуется изомер **IV** ($R = R' = R'' = H$), т. пл. 85—88° (из эф. + петр. эф.), $\lambda_{макс}$ 240 *мμ* (lg ε 4,19); *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 123—124°. Из 860 *мг* **XI** ($R = R' = C_2H_5$) при кипячении (2 часа) с 5,3 *мл* 0,5 н. спирт. р-ра C_2H_5OK получен моноэтиловый эфир (**XI**, $R = H$, $R' = C_2H_5$), выход 115 *мг*, т. пл. 142—145° (из бзл. + петр. эф.), $\lambda_{макс}$ 240 *мμ* (lg ε 4,22); при его перегонке (т-ра бани 160°, 0,5 *мм*) происходит декарбоксилирование и образование **IV** ($R = R'' = H$, $R' = C_2H_5$); семикарбазон, т. пл. 187—190° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон метилового эфира **IV** ($R = R'' = H$, $R' = CH_3$) получают из р-ра этилового эфира **IV** в CH_3OH в присутствии конц. H_2SO_4, т. пл. 76—78°. Из некристаллизующейся части **XI** ($R = H$, $R' = C_2H_5$) после декарбоксилирования и гидролиза получена к-та **IV** ($R = R' = R'' = H$), т. пл. 84—86°. Бромирование этой к-ты приводит к изомеру **V** ($R = H$), т. пл. 142—145° (разл.), $\lambda_{макс}$ 249 *мμ* (lg ε 4,03). Сравнение ИК-спектров природного сантонина, **I** и **II** (4%-ный р-р в $CHCl_3$) подтвердило строение **I** и **II**. Т. Г.

19394. Синтез рацемических стереоизомеров артемизина. Абэ, Суми (The synthesis of racemic stereoisomers of artemisin. Abe Yasuo, Sumi Masao), Proc. Japan Acad., 1955, **31**, № 5, 309—310 (англ.)

Описан синтез стереоизомеров артемизина (**I**) сесквитерпенового лактона, выделенного из *Artemisia maritima* L. Смесь **II** Δ^4-3-кетоэйсантоненовой к-ты и ее 11-эпимера при этерификации (CH_3OH, H_2SO_4), обработке эфиров **II** с помощью $(CH_3CO)_2O$ и H_2SO_4, бромировании образовавшихся енолацетатов и последующем дегидробромировании пиколином дает смесь (**III**) метилового эфира $\Delta^{4,6}$-3-кетоэйсантонадиеновой к-ты и ее 11-эпимера. Гидролиз **III** и последующая обработка HOBr приводят к рацемич. стереоизомеру дигидроартемизина (**IV**), т. пл. 192°, $\lambda_{макс}$ 245 *мμ* (lg ε 4,13), образующему при бромировании в эфире 2-бромдигидроартемизин (**V**), т. пл. 178° (разл.), $\lambda_{макс}$ 249 *мμ* (lg ε 4,12). При дегидробромировании **V** получают рацемич. стереоизомер **I** (**Ia**), т. пл. 177°, $\lambda_{макс}$ 246,5 *мμ* (lg ε 4,10), $\nu_{макс}$ 2,95, 5,61, 6,02 μ. Диенонфенольная перегруппировка **Ia** под влиянием H_2SO_4 приводит к рацемич. десмотропоартемизину (?) (**VI**), т. пл. 223°, $\lambda_{макс}$ 288 *мμ* (lg ε 3,48). Из маточных р-ров от кристаллизации **IV** выделен стереоизомер **IV**, т. пл. ~120° (неочищ.), превращенный через 2-бромпроизводное, т. пл. 191° (разл.), $\lambda_{макс}$ 248 *мμ* (lg ε 4,09), в изомер **Ia** (**Iб**), т. пл. 240°, $\lambda_{макс}$ 246 *мμ* (lg ε 4,21), $\nu_{макс}$ 2,90, 5,62, 6,03 μ. Диенонфенольная перегруппировка **Iб** приводит к стереоизомеру **VI**, т. пл. 198°, $\lambda_{макс}$ 288, 250 *мμ* (lg ε 3,41, 2,53). Судя по УФ-спектрам, **Ia** и **Iб** представляют собой *транс*-лактоны УФ-спектры сняты в спирте, ИК-спектры—в парафиновом масле. Л. Б.

19395. Стереохимия маррубиина. Соккер, Эдуард, Холли (The stereochemistry of marrubiin. Cocker Wesley, Edward J. T., Holley T. F.), Chemistry and Industry, 1955, № 27, 772—773 (англ.)

Исходя из значений молекулярных вращений маррубиина (**I**) и родственных в-в, уточнена стереохимия **I**, определенная ранее (РЖХим, 1955, 40286) ошибочно. Ненасыщ. лактон (**II**), образующийся из **I** через кетокислоту, при озонировании дает альдегидоангидрид $C_{17}H_{22}O_6$ (**III**), т. пл. 155°, $[\alpha]_D^{20}$ +6,6° (*c* 0,9; хлф.). Этим уточняется положение двойной связи в **II**. Показатели мол. вращения указывают на бо́льшую близость **I** к подокарповой к-те, чем к абиетиновой к-те. А. Л.

19396. Новый синтез телосхистина. Нилакантан, Сешадри (A new synthesis of teloschistin. Neelakantan S., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13B**, № 12, 884—885 (англ.)

Наряду с телосхистином (2-оксиметил-4, 5-диокси-7-метокси антрахинон) (**I**), в индийском лишайнике *Teloschistes flavicans* находится фисцион (монометиловый эфир эмодина) (**II**), который использован авторами для синтеза **I**. Диацетат **II**, т. пл. 186—187°, с N-бромсукцинамидом и перекисью бензоила в CCl_4 превращен в ω-бромпроизводное. Обработка последнего CH_3COOAg и CH_3CHO приводит к получению триацетата с хорошим выходом, т. пл. 192—193°, который после гидро-

лиза дает **I**, т. пл. 245—247°, идентичный с природным образцом. Этим установлена структурная аналогия между **I** и **II**. Н. М.

19397. О молекулярном строении маррубиина. Сообщение VIII. Действие алюмогидрида лития на маррубиин и продукты его деградации. Гиджи, Друзиани (Sulla costituzione molecolare della marrubina.— Nota VIII. Azione dell'idruro di litio e alluminio sulla marrubina e sui suoi prodotti di demolizione. Ghigi Elisa, Drusiani Annamaria), Gazz. chim. ital. 1955, 85, № 1—2, 187—191 (итал.)

В продолжение прежних работ по установлению строения маррубиина (I) (см. сообщение **VII** РЖХим, 1955, 16435) проведено посредством $LiAlH_4$ восстановление **I** и продуктов его расщепления — лактона с т. пл. 162° (**II**), образующегося при окислении **I** с помощью CrO_3 в CH_3COOH, лактона с т. пл. 212—214° (**III**), образующегося при окислении **II** посредством $KMnO_4$ в щелочном р-ре и лактона с т. пл. 163° (**IV**), полученного из **III** при щелочном гидролизе, **I** образует при действии $LiAlH_4$ (эфир, $\sim$20°, 0,5 час., кипячение 4 час.) в-во с т. пл. 138° (из 50%-ного сп.); **II** (20°, час, кипячение 3 час.) — нейтр. в-во с т. пл. 193—194°, вероятно, гликоль **III** не изменяется при действии $LiAlH_4$, повидимому, вследствие плохой растворимости в эфире. **IV** ($\sim$20°, час., кипячение 4 час.) дает нейтр. продукт с т. пл. 147°, дающий положительную р-цию на альдегиды по Анджели. Л. Я.

19398. Структура альпинона. Грипенберг, Силандер (The structure of alpinone. Gripenberg Jarl, Silander Kaj), Chemistry and Industry, 1955, № 16, 443—444 (англ.)

Подтверждены результаты ранее опубликованной работы (РЖХим., 1955, 40283) о том, что альпинон (**I**) является 3,5-диокси-7-метоксифлаваноном. Кроме того, показано, что **I** идентичен 7-метиловому эфиру пинобанксина, выделенного ранее из древесины *Pinus clausa* Vasey (Lindstedt L., Acta chem. scand., 1950, **4**, 772, 1042), и что, следовательно, **I** и пинобанксин имеют одинаковую конфигурацию. При изолировании **I** из семян *Alpinia japonica* Miq. было обнаружено и выделено другое кристаллич. в-во $C_{18}H_{16}O_6$ (**II**), т. пл. 135°, $[\alpha]_D^{20} + 17°$ (пиридин). **II** дает цветные р-ции с $FeCl_3$, MgO, Zn и HCl подобно **I**. УФ-спектр **I** и **II** полностью совпадает. Молекула **II** содержит один метоксил и при гидролизе с минер. к-той дает **I** и CH_3COOH. Повидимому, **II** является ацетатом **I**. Н. М.

19399. Расщепление при помощи солей диазония. Сообщение XV. О пинорезиноле. Циглер, Юнек (Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen. XV. Mitteilung: Über das Pinoresinol. Ziegler E., Junek H.), Monatsh. Chem., 1954, 85, № 3, 597—600 (нем.)

Пинорезинол (**Ia**) при действии хлористого *n*-нитрофенилдиазония (**II**) расщепляется с отрывом обоих гваяциловых ядер и образованием циклич. полуацеталя симметричного *бис*-(оксиметил)-сукциндиальдегида. Хлористый фенилдиазоний (**III**) не расщепляет **Ia**, при р-ции происходит азосочетание с образованием в-ва строения (**Iб**); выделение азосоединения затруднено. В противоположность р-ции с **Ia**, дегидродиизоэвгенол (**IVa**) реагирует с **II** и **III** с образованием продуктов азосочетания (**IVб** и **IVв**). **IVa** реагирует с CH_2O в р-ре NaOH с образованием оксиметильного производного (**IVг**). 1 моль **Ia** растворяют в 5%-ном р-ре NaOH, сочетают с 4 молями **II**, через 10 мин. нейтрализуют разб. H_2SO_4; осадок растирают со спиртом и получают 2,4-*бис*-(*n*-нитробензолазо)-гваякол, сине-черные иглы, т. пл. 269° (из нитробензола), идентичный с в-вом, полученным из гваякола и **II**. 1,79 *г* **Ia** растворяют в 24 *мл* 5%-ного р-ра NaOH, сочетают с 2,2 моля **III** с добавлением 22 *мл* р-ра NaOH, выделенный продукт азосочетания растворяют в горячем пиридине и добавлением воды выделяют **Iб**, желтые иглы, т. пл. 178° (из сп.-бзл.). 0,81 *г* **IVa** растворяют в 35 *мл* 5%-ного р-ра NaOH и сочетают с 2 молями **II**; красный очищ. переосаждением продукт азосочетания растворяют в C_6H_6 и хроматографируют на Al_2O_3, причем примеси остаются в колонке,

Ia,б **IVa-г**

а $R' = H$
б $R' = N_2 \cdot C_6H_5$
в $R' = N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$
г $R' = CH_2OH$

$R = C_6H_2(3\text{-}OCH_3)(4\text{-}OH)(5\text{-}R')$

испарением р-рителя выделяют **IVв**, т. пл. 187° (из этилацетата). Аналогично из **IVa** и **III** получают **IVб**, оранжево-красные кристаллы, т. пл. 126° (из сп.). 1,08 *г* **IVa** растворяют в 40 *мл* 2,5%-ного р-ра NaOH, прибавляют 5 *мл* 33%-ного CH_2O, нагревают 70 час. при 50° и после нейтр-ции CH_3COOH и очистки из смеси ацетона и воды получают **IVг**, т. пл. 123—124° (из разб. сп. или толуола). Сообщение XIV см. РЖХим, 1954, 21614. Ц. Г.

19400. Химия видов *Aristolochia*. Часть I. Фракция из *Aristolochia reticulata*, растворимая в бензине. Стенлейк, Вильямс (The chemistry ot *Aristolochia* Spp. Part I. The petrol-soluble fraction from *Aristolochia reticulata*. Stenlake J. B., Williams W. D.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1954, 6, № 12, 1005—1013 (англ.)

Высушенные и измельченные корни *A. reticulata* (кирказон сетчатый), будучи перколированы холодным петр. эфиром, дали 3,9% масла, из которого кислотные в-ва удалялись экстракцией петр. эфиром, насыщ. $NaHCO_3$, в виде стекловидной смолистой массы (0,25%), эквивалентный вес 1400, в УФ-спектре фиолетовая флуоресценция. Из масла (**I**) при перегонке с паром или при охлаждении (и затравке) выделен лактон $C_{15}H_{20}O_2$, названный аристолактоном, выход 16 *г* из 700 *г* масла, т. пл. 110,5—111°, $[\alpha]_D^{14} + 156,4°$ (*c* 1). При обработке **I** реактивом Жирара выделена небольшая кетонная фракция. Дальнейшая перегонка с паром и фракционировка дистиллата позволили выделить моноциклич. терпен, являющийся, по мнению авторов, (—)-Δ^4-кареном, масло, d_{15}^{15} 0,859, $n_D^{15,5}$ 1,4742, $[\alpha]_D^{17} - 59°$, $[R_L]_D$ 44,59, дает дибромид, т. пл. (после хроматографирования) 89°, $[\alpha]_D^{17} + 98°$, и (после омыления со спирт. KOH и хроматографирования) бициклич. сесквитерпен, названный ретикуленом $C_{15}H_{24}$, масло, d_{16}^{16} 0,913; n_D^{16} 14955; $[\alpha]_D^{15} + 1,6°$ (*c* 4,47). В продуктах после омылений выделены *l*-борнеол и HCOOH, что говорит за присутствие в **I** борнилформиата. Обнаружена также ненасыщ. циклич. к-та, $C_{10}H_{16}O_2$, n_D^{20} 1,5019; d_{15}^{15} 1,050; $\lambda_{макс}$ 215 *мμ*; при стоянии частично кристаллизуется. Хроматографированием кристаллич. в-ва получены кристаллы, т. пл. 72—73°, $\lambda_{макс}$ 206 *мμ*; бензилизотиурониевая соль, т. пл. 124—125°. Ю. Л.

19401. Химия видов *Aristolochia*. Часть II. Некоторые перегруппировки аристолактона. Стенлейк, Вильямс (The chemistry of the *Aristolochia* species. Part II. Some rearrangements of aristolactone. Stenlake J. B., Williams W. D.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2114—2120 (англ.)

Выделенный ранее (см. часть I, реф. 19400) аристолактон $C_{15}H_{20}O_2$ (I) является α, β-ненасыщ. γ-лактоном, содержащим еще две двойные связи вне лактонного кольца. Гидрирование с Pd / C (1 моль H_2) приводит к дигидроаристолактону (II), т. пл. 79—80,5° $[\alpha]_D^{17} - 77°$ (петр. эф.). При гидрировании I с Pt (3 моля H_2) образуются две кристаллич. формы гексагидроаристолактона (III), дающие одинаковый ИК-спектр, иглы, т. пл. 99—100°, и пластинки, т. пл. 100—102°; т. пл. их смеси 101—104°, $[\alpha]_D^{17} + 3°$ (*c* 1,2; петр. эф.). При обработке горячим спирт. р-ром KOH обе формы III дают одну и ту же оксикислоту, переходящую в лактон при нагревании выше т-ры плавления в запаянной трубке. Из продуктов гидролиза III выделены следы другой насыщ. к-ты, т. пл. 121—122°; она не лактонизуется, а лишь медленно разлагается при нагревании. Обработка I спирт. р-ром KOH на холоду приводит сначала к увеличению положительного вращения (максимум через 40 мин., без расхода щелочи); затем, значительно медленнее, знак вращения меняется с нейтр-цией 1 *экв* щелочи и постоянная отрицательная величина α достигается через 10 дней. Свойства этилового эфира оксоаристовой к-ты (IV), т. пл. 56—57° (из разб. ацетона), $[\alpha]_D^{19} + 317°$ (*c* 1), выделенного в момент достижения максим. (+)-вращения, и его спектры характерны для кетоэфиров, образующихся при перегруппировке α, β-ненасыщ. лактонов в щел. среде (РЖХим, 1955, 18837). При действии KOH в CH_3OH I дает сначала метиловый эфир оксоаристовой к-ты (V), т. пл. 68—69° (из разб. сп.), $[\alpha]_D^{14} + 342°$ (*c* 1,23), который легче получить в чистом виде, чем IV. УФ- и ИК-спектры показали, что винилиденовая группа I сохраняется при его перегруппировке в V; вторая двойная связь, так же как и третья, исчезающая при перегруппировке, являются, повидимому, тетразамещ. ИК-спектр III имеет полосы, характерные для циклогексана, а спектр V — для циклогексанона. В I имеется второе (повидимому, 6-членное) кольцо. IV и V образуются также при действии на I NH_3 + Zn-пыль в соответствующем спирте. В кипящей лед. CH_3COOH I переходит в изоаристолактон (VI), т. пл. 90—91° (из петр. эф.), $[\alpha]_D^{17} - 44°$ (*c* 1,4), который лишь крайне медленно гидролизуется кипящим спирт. р-ром KOH; очевидно, изомеризация имеет место в лактонном кольце или близ него. Полное гидрирование VI приводит к III, а частичное — к II. Переход I в VI связан не со стереоизомеризацией, а со смещением двойной связи. Приведены УФ- и ИК-спектроскопич. данные для всех соединений и кривые УФ-спектров I, II и VI. Р. Т.

19402. Проблема лотофлавина. Уилер (The lotoflavin problem. Wheeler T. S.), J. Roy. Inst. Chem., 1955, **79**, Jan. 21—23 (англ.)

Из ядовитого растения *Lotus arabicus* был выделен (Dunstan, Henry, Phil. Trans., 1901, **B194**, 515) гликозид лотузин, распадавшийся при гидролизе на мальтозу, HCN и пигмент лотофлавин (I), которому было приписано строение 5, 7, 2′, 4′-тетраоксифлавона на том основании, что при сплавлении со щелочью он дал флороглюцин и β-резорциловую к-ту. Однако синтезированное (Robinson, Venkataraman, J. Chem. Soc., 1929, 61) в-во такого строения оказалось неидентичным I. Ацетилированием I получен пентаацетоксифлавон, т. пл. 190°, не давший депрессии т-р плавления в смешанной пробе с пентаацетатом кварцетина. УФ- и ИК-спектры и хроматография на бумаге в смесях: вода-CH_3COOH-HCl (10 : 30 : 3) и бутанол-CH_3COOH-вода (6 : 1 : 2) показали, что I представляет собою кверцетин. Хроматографич. исследованием продуктов щел. распада I найдены флороглуцин и протокатеховая к-та. С. Б.

19403. Выделение из шеллака новой альдегидолактонокислоты. Сен-Гупта (Separation from shellac of a new acid with aldehydic and lactonic groups. Sen Gupta S. C.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **B—C 14**, № 2, 86 (англ.)

Шеллак гидролизуют (J. Sci. Industr. Res., 1952, **113**, 459), удаляют осадок Na-алевритата, фильтрат разлагают разб. HCl, водн. р-р после экстракции эфиром $CHCl_3$ и этилацетатом нейтрализуют твердой Na_2CO_3 (в избытке) упаривают досуха, экстрагируют безводн. спиртом Na-соль новой к-ты с примесью CH_3COONa. К-ту (I) очищают через Hg-соль. Hg- и Cu-соли I нерастворимы в воде, Al-, Ba-, Ca- Pb-, Mn-, Mg- и Ni-соли — растворимы. I очень гигроскопична, нерастворима в эфире, $CHCl_3$, этилацетате и ацетоне, растворяется в спирте, CH_3OH и воде, обесцвечивает р-р $KMnO_4$, но не обесцвечивает р-ра Br_2; восстанавливает р-р Толленса, содержит ядро типа шеллоловой к-ты с двойной связью и HO-группой. Выход I 10% (от шеллака), т. пл. 90° (?), кислотное число 200,3; число омыления 330,0; семикарбазон I, т. пл. 234—235° (разл.). О. Т.

19404. Кристаллические компоненты корней *Tephrosia maxima* Aers. Рангасвами, Састри (Crystalline components of the roots of *Tephrosia maxima* Aers. Rangaswami S., Sastry B. V. Rama), Current Sci., 1954, **23**, № 12, 397 (англ.)

Из корней *T. maxima* выделено три новых кристаллич. в-ва: в-во максима А, выход 0,8%, т. пл. 227—229°, вероятная ф-ла $C_{17}H_{10}O_6$, не содержит метоксила; в-во максима В, выход 1,0%, т. пл. 126—128°, вероятная ф-ла $C_{22}H_{20}O_5$, или $C_{17}H_{14}O_4$, не содержит метоксила; в-во максима С, выход 0,8%, т. пл. 143—145°, вероятная ф-ла $C_{23}H_{22}O_6$, с одной CH_3O-группой. Все три в-ва дают положительную р-цию с галловой к-той-H_2SO_4 (Sachez, Anales farm. bioquim., 1931, **2**, 141). Ни одно из в-в не дает окрашивания с Fe^{3+} и не ацетилируется. Возможно, что А, В и С изофлавоны, так как при гидролизе 12%-ным водн. спирт. KOH они дают HCOOH и фенольные кетоны. Среди продуктов обработки в-в А и В KOH + H_2O_2 идентифицирована пиперониловая к-та. Ю. Л.

19405. Строение сапотовой камеди. III. Определение структуры. Уайт (The constitution of sapote gum. III. A structural evaluation White E. V.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 19, 4906—4909 (англ.)

Исследовано строение трудногидролизуемой фракции метилированных альдобиозидуронатов (I), полученной в виде метилового эфира (Ia) (т. кип. 180—200°/0,2 *мм*) метилированием сапотовой камеди (из *Achras sapota* сем. *Sapotaceae*) по описанному методу (см. сообщение I РЖХим, 1953, 6513) с последующим метанолизом (кипячение 8 час. 10%-ного р-ра I в CH_3OH, содержащего 7% HCl, нейтр-ция Ag_2CO_3) и фракционированной перегонкой продуктов метанолиза. Для превращения COOH-группы I в CH_2OH-группу Ia восстанавливают (40°, 30 мин.) $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране и продукт восстановления (II) гидролизуют кипячением с 1 н. H_2SO_4 (5 час.). В гидролизате (III) хроматографированием на бумаге (этилацетат-CH_3COOH-вода; 9 : 2 :2) найдены 3-метил-D-ксилоза (IV), 3,4-диметил-D-глюкоза (V) и еще один компонент. Р-р III в $CHCl_3$ хроматографируют на колонке с магнезолом, промытым к-той, проявляют смесью $CHCl_3$-спирт (25 : 1) и отдельные

части колонки вымывают ацетоном. Фракция А содержит IV и V, фракция Б после перегонки при 0,2 *мм* дает 2,3,4-триметил-D-глюкозу (VI), т. кип. 120°, $[\alpha]_D^{20}$ +65° (*c* 3,7; вода), идентифицирована в виде метилового эфира 2,3,4-триметилглюкосахаролактона (после окисления HNO_3 и обработки CH_2N_2), т. пл. 107°, $[\alpha]_D^{20}$ +55° (*c* 2, CH_3OH). Результаты показывают, что II состоит из двух дисахаридов, дающих при гидролизе IV, V и VI, откуда следует, что в состав I входят два компонента, в одном из которых 3,4-диметил-(VII), в другом 2,3,4-триметилглюкуроновая (VIII) к-та связаны глюкозидной связью с IV. II при полном метилировании (CH_3J, Ag_2O 5 раз по 4 часа) дал в-во (IX), т. кип. 150—155°/0,2 *мм*, которое было гидролизовано кипячением с 1 н. H_2SO_4 (6 час.), после нейтр-ции $BaCO_3$ и выпаривания получен сироп, который был растворен в $CHCl_3$ и хроматографирован на колонке с магнезолом. При такой же обработке, как в случае III, получены немного IV (вероятно за счет неполного метилирования или частичного деметилирования), 3,4-диметил-D-ксилоза (X), идентифицированная в виде лактона 3,4-диметил-D-ксилоновой к-ты (после окисления Br_2), т. пл. 68°, $[\alpha]_D^{20}$ —26° (*c* 3; вода), и 2,3,4,6-тетраметил-D-глюкоза, которая после перегонки (0,2 *мм*) хорошо кристаллизовалась, т. пл. 92° (из эф.), $[\alpha]_D^{20}$ +82° (*c* 2,9; вода), и с анилином дала производное с т. пл. 135° (из эф.) Таким образом, IX представляет собой смесь аномерных форм одного и того же метил-2-(2,3,4,6-тетраметилглюкопиранозил)-3,4-диметил-D-ксилопиранозида. Следовательно, две метилированные альдобиуроновые к-ты, входящие в состав I, имеют одинаковое строение и различаются лишь наличием у одной из них CH_3-группы. IX было ранее получено из альдобиуроновой к-ты, выделенной из гемицеллюлоз осиновой древесины *Populus tremuloides* (Jones, Wise, J. Chem. Soc., 1952, 3389) и из гемицеллюлозы-В початков кукурузы. Исходя из предположения, что в молекуле камеди повторяются одни и те же структуры, можно сделать вывод о строении молекулы: мол. отношение IV: 2,3,4-триметилксилоза: 2,3,4-триметиларабиноза: VIII (определенная в виде VI) : VII (определенная в виде V) примерно равно 3 : 1 : 1 : 1 : 1; основная или первичная цепь составлена из единиц D-ксилозы, соединенных друг с другом 1,4-глюкозидными связями, тогда как боковые заместители в цепи, очевидно, присоединены к $C_{(2)}$. Третий остаток D-ксилозы соединен со следующей структурой таким же образом, чтобы обеспечить единообразие основной цепи. Боковыми заместителями являются остаток D-ксилопиранозы или L-арабопиранозы (конечный заместитель) в одном случае, и остатки D-глюкуроновой к-ты в двух других; один из последних является конечным и тот или другой из них имеет, очевидно, CH_3— в качестве заместителя. Неконечный остаток уроновой к-ты имеет заместителем у $C_{(2)}$ конечную пентозу. В предложенном строении конечная молекула основной цепи должна была бы дать X при гидролизе метилированной камеди, однако обнаружить X среди продуктов гидролиза не удалось, вероятно потому, что при высоком мол. весе макромолекулы полисахарида X может образоваться лишь в незначительном кол-ве.

В. З.

19406. Красящее вещество из коры желтой сосны. **Гупта, Куртх, Сешадри** (Colouring matter of ponderosa pine bark. Gupta S. R., Kurth E. F., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **B13**, № 12, 886—888 (англ.)

Вопреки более ранним данным (Kurth, Hubbard, Industr. and Engng. Chem., 1951, **43**, 896), установлено, что оксифлавон (I) из коры желтой сосны не является 3,5,8,3,4′-пентаоксифлавоном, а представляет смесь кверцетина (II) и мирицитина (III). Метилированием I диметилсульфатом $+K_2CO_3$ с последующим расщеплением спирт. р-ром K_2CO_3 получены ω-4,6-триметокси-2-оксиацетофенон, вератровая к-та и галловая к-та. Круговая хроматография I на бумаге (бутанол, насыщ. NH_3) обнаруживает III (R_f 0,42) и II (R_f 0,60). Из спиртового экстракта коры после гидролиза 7%-ной H_2SO_4 (кипячение 3 часа) выделен также дигидрокверцетин (IV) (R_f 0,70), повидимому, большая часть IV находится в форме гликозида.

Ю. Л.

19407. Химия экстрактивных веществ из древесины твердых пород. Часть XIX. Строение новых флавонов айана (*Distemonanthus benthamianus*). **Кинг, Кинг, Стокс** (The chemistry of extractives from hardwoods. Part XIX. The structures of further new flavones occurring in ayan (*Distemonanthus benthamianus*). King F. E., King T. J., Stokes P. J.), J. Chem. Soc., 1954, Dec. 4587—4594 (англ.)

Древесина *Distemonanthus benthamianus*, из которой ранее (J. Chem. Soc., 1952, 92) был выделен 5,3′-диокси-3,7,4′-триметоксифлавон — айанин (I), содержит еще 0,08—0,15% 5, 2′, 5′-триокси-3,7,4′-триметоксифлавона— оксиайанина A (II); из одного образца древесины выделено 0,67% 5,6,3′-триокси-3,7,4′-триметоксифлавона — оксиайанина B (III). Выделен также новый тип флавонового красителя—дистемонтанин(IV). Из эфирного экстракта древесины кипячением с CH_3OH извлекают смесь I и II (выход 0,19—0,35%), в остатке IV (0,13—0,18%). II выделяют из смеси с I действием 20%-ного р-ра KOH (кипячение 4 часа) и осаждением посредством CO_2 из разб. р-ра, т. пл. 229—230° (из CH_3COOH), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 258, 302, 349 *мμ* (lg ε 406, 3,74, 3,49); триацетат II, т. пл. 183—184° (из CH_3OH). Действием CH_2N_2 на II (0°, 2 дня) получены 5-окси-3,7, 2′, 4′5′-пентаметоксифлавон (V), т. пл. 149—150° (из CH_3OH), и немного 3,5,7,2′,4′,5′-гексаметоксифлавона (VI), т. пл. 195—196° (из CH_3OH). При щел. расщеплении VI выделены: 2-окси-ω, 4,6-триметоксиацетофенон, т. пл. 103—104° (из сп.), азариловая к-та (VII) и вератровая к-та. Окислением VI $KMnO_4$ в ацетоне с последующим действием CH_2N_2 из VI получен метиловый эфир VII. Из VII через хлорангидрид обработкой пиридином получен ангидрид VII, т. пл. 140—142°, выход 66%. При конденсации 2,3 моля ангидрида VII, 1,5 моля K-соли VII и 1 моля ω-метоксифлорацетофенона (180°/13 *мм*, 4 часа) образуется 5,7-диокси-3,2′, 4′,5′-тетраметоксифлавон, выход 91%, т. пл. 264—265° (из пиридина + CH_3OH),— действием $(CH_3)_2SO_4 + K_2CO_3$ в ацетоне переведен в V и затем в VI. Этилированием II (этилсульфат + поташ в ацетоне, 48 час.) получен три-О-этокси-II, т. пл. 78—79° (из бзл. + петр. эф.); при его щел. расщеплении выделены: 2-этокси-6-окси-ω-4-диметоксиацетофенон, т. пл. 109—110° (из петр. эф.) и 2,5-диэтокси-4-метоксибензойная к-та (VIII), т. пл. 155—156° (из сп.). Метиловый эфир VIII, т. пл. 94—95° (из петр. эф.); *n*-бромфенациловый эфир VIII, т. пл. 115—116° (из водн. сп.). Синтез VIII из 1 моля метоксихинола и 2,2 молей диэтилсульфата $+ K_2CO_3$ в ацетоне (кипячение, 24 часа) получен 2,5-диэтоксианизол, выход 55%, т. кип. 148—152°/17 *мм*, т. пл. 44—45° (из петр. эф.), который обработкой $CH_3COCl + AlCl_3$ в CS_2 переведен в 2,5-диэтокси-4-метоксиацетофенон (IX), выход 72%, т. пл. 104—104,5° (из водн. сп.). Из IX окислением $KMnO_4$ получена фенилглиоксиловая к-та, превращенная действием H_2O_2 в VIII,

II R=H, R′=OH; III R=OH, R′=H

выход 12,5%. III, т. пл. 208—209° (из CH_3COOH); $\lambda_{макс}$ (в сп.) 215, 241, 256, 282, 348 $m\mu$ (lg ε 4,54—4,22, 4,25, 4,28, 4,36); растворим в CH_3OH лучше, чем I и II; триацетат III, т. пл. 214—216° (из этилацетата). Из III действием $(CH_3)_2SO_4$ получен 3,5,6,7,3'4'-гексаметоксифлавон, т. пл. 141—142° (из бзл-петр. эф.), а действием CH_2N_2—5-окси-3, 6, 7, 3', 4'-пентаметоксифлавон, т. пл. 158—159°. При этилировании III образуется ди-о-этил-III, выход 48%; т. пл. 142—143° (из CH_3OH) и 5,6,3'-триэтокси-3,7,4'-триметоксифлавон (X), выход 27%, т. пл. 124—125° (из бзл. + петр. эф.). При щел. расщеплении X выделены: 2,3-диэтокси-6-окси-ω,4-диметоксиацетофенон, т. пл. 79—80° (из петр. эф.) и 3-этокси-4-метоксибензойная к-та (XI), т. пл. 163—164° (из водн. CH_3OH). Ди-О-этил-О-метил-III, т. пл. 130° (из бзл.+ петр. эф.) при щел. расщеплении дал XI и 5-этокси-2-окси-ω,4,6-триметоксиацетофен (XII), т. пл. 78—79° (из петр. эф.). XII синтезирован кипячением (18 час.) в ацетоне + K_2CO_3 1 моля 2,5-диокси-ω,4,6-триметоксиацетофенона (Row, Seshadri, Proc. Indian Acad. Sci., 1946, 23, A, 23) с 1,1 моля C_2H_5J. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1955, 37392. В. В.

19408. Химия экстрактивных веществ из древесины твердых пород. Часть XX. Дистемонантин, новый пигмент флавонового ряда из *Distemonanthus benthamianus*. Кинг, Кинг, Стокс (The chemistry of extractives from hardwoods. Part XX. Distemonanthin, a new type of flavone pigment from *Distemonanthus benthamianus* King F. E., King T. J., Stokes P. J.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4594—4600 (англ.)

Из древесины *Distemonanthus benthamianus* выделен дистемонантин $C_{17}H_{10}O_9$ (I); расщепление щелочью его гекса-О-метилпроизводного (II) дало гемипиновую к-ту (III) и 2-окси-ω, 4,5,6-тетраметоксиацетофенон (IV). При аналогичной р-ции из соответствующего этилпроизводного (V) получена 3,4-диэтоксифталевая к-та (VI) и ω, 4, 6-триэтокси-2-окси-5-метоксиацетофенон (VII). Установлена структура I, как 7,8,5',7'-тетраокси-6'-метоксихромон (3',2'-3,4)-изокумарина. Синтезированы: 7'-оксихромон-(3',2'-3,4)-изокумарин (VIII), 5',7'-диоксихромон (3', 2'-3,4)-изокумарин (IX) и 2,3,5-триметоксифенол (X); т. пл. I (см. часть XIX реф. 19407) 351° (разл.; в вакууме, из пиридина-CH_3OH). УФ-спектр (в сп.): $\lambda_{макс}$ 217, 240, 268, 312, 374, 390 $m\mu$ (lg ε 4,49, 4,40, 4,24, 3,94, 4,34, 4,33); тетраацетат I, т. пл. 225—227° (из этилацетата); тетрабензоат I, т. пл. 239—240° (из этилацетата). Смесь 1 г I, 3 мл $(CH_3)_2SO_4$ и 6 г K_2CO_3 в 200 мл ацетона кипятили 24 часа; в осадке тетра-О-

I R=H
XI R=CH_3
II R=R'=CH_3
XII R=CH_3, R'=H
V R=R'=C_2H_5
XIX
VIII

метилдистемонантин (XI), выход 35%, т. пл. 272° (из CH_3COOH), в р-ре II, выход 39%, т. пл. 151—152° (из C_6H_6-петр. эф.). Продолжительное метилирование XI или I также дало II, выход соответственно 66 и 74%. Омылением II получена гексаметоксифлавонкарбоновая к-та (XII), выход 70%, т. пл. 229—231° (разл., из сп.) XII образуется из XI при метилировании $(CH_3)_2SO_4$ в горячей 2 н. NaOH. Из XII действием CH_2N_2 получен II. Диметилдистемонантин (XIII) приготовлен из 0,5 г I, 2 г K_2CO_3, 5 мл CH_3J и 100 мл ацетона (кипячение 14 час.), выход 70%, т. пл. 332—334° (из CH_3COOH или пиридина-CH_3OH), диацетат XIII, т. пл. 271—272° (разл., из $CHCl_3$-этилацетата); из ацетонового р-ра выделено 15,5% II. Р-р 0,5 г I в 10 мл 2 н. NaOH встряхивали с 1 мл $(CH_3)_2SO_4$ (3 часа, ~20°), получена 5,3'-диокси-3,6,7',4'-тетраметоксифлавон-2'-карбоновая к-та, т. пл. 219—220°. Смесь 0,5 г II, 5 г KOH и 2 мл воды нагрето в Ni-тигле (10 мин., 250°); из сплава выделена кислотная часть, давшая после обработки CH_2N_2 метиловый эфир протокатеховой к-ты. Смесь 2 г II, 10 г KOH, 10 мл воды и 40 мл спирта кипятили 8 час., выделено 0,95 г IV, т. пл. 71—72°, и 0,7 г III. Из IV при кипячении (18 час.) с $(CH_3)_2SO_4 + K_2CO_3$ в ацетоне получен ω, 2,4,5,6-пентаметоксиацетофенон, т. пл. 89—90° (из петр. эф.). Смесь 7,5 г I, 25 г $(C_2H_5)_2SO_4$ и 40 г K_2CO_3 в 500 мл ацетона кипятили 140 час., фильтровали, из р-ра выделено 53% V, т. пл. 111—112° (из C_6H_6-петр. эф.); осадок обработали разб. HCl (к-та), 2,8 г остатка кипятили 5 мин. со 100 мл CH_3COOH, в ней не растворилось 13% ди-О-этилдистемонантина, т. пл. 327—328° (разл.; из пиридина). Уксуснокислый фильтрат упарен до 25 мл, выделено 3,6% тетра-О-этилдистемонантина, т. пл. 246—247° (из CH_3COOH). Гидролиз 0,75 г V 5%-ным спиртовым KOH, аналогично II, дал 70% 3,5,7,3'4'-пентаэтокси-6-метоксифлавон-2'-карбоновой к-ты (XIV), т. пл. 156—157° (из водн. CH_3OH). Смесь 0,5 г XIV и 0,1 г Cu-порошка в 5 мл хинолина кипятили 15 мин., получен 3,5,7,3',4'-пентаэтокси-6-метоксифлавон (пента-О-этилпатулетин) (XV), выход 59%, т. пл. 126—127° (из сп.). Из 2 г V после гидролиза 20%-ным спирт. р-ром KOH получено 0,86 г VII, т. пл. 88—89° (из водн. CH_3OH), и 0,97 г VI, т. пл. 192—193° (из CH_3OH-C_6H_6). Синтез VIII: 2,3 моля 2-метоксикарбонилбензоилхлорида (XVI) медленно добавлено к охлажд. р-ру 1 моля ω-метоксирезацетофенона (XVII) в пиридине, через 15 час. (~20°, смесь обработана 2 н. HCl), выделен 2,4-ди-(о-метоксикарбонилбензоил)-ω-метоксирезацетофенон (XVIII), выход 76%, т. пл. 79—80° (из этилацетата-петр. эф.). 1,2 г XVIII, 10 мл пиридина и 2 г безводн. K_2CO_3 кипятили 1 час; получена 7-окси-3-метоксифлавон-2'-карбоновая к-та (XIX), выход 81%, т. пл. 265—266° (из водн. сп.). При метилировании XIX образуется метиловый эфир 3,7-диметоксифлавон-2'-карбоновой к-ты, т. пл. 133—134° (из C_6H_6-петр. эф.). 0,4 г XIX, 5 мл CH_3COOH и 10 мл HJ (*d* 1,7) грели 2,5 часа до 140°, разбавили водой, обесцветили SO_2, выход VIII 90%, т. пл. > 350° (из пиридина), УФ-спектр (в сп.): $\lambda_{макс}$ 210, 230, 278, 336, 392 $m\mu$ (lg ε 4,50, 4,42, 3,91, 4,27, 3,37). Ацетат VIII, т. пл. 272—274° (из пиридина); метиловый эфир VIII, т. пл. 277—278° (из пиридина-CH_3OH). Синтез IX: взаимодействием 1 моля ω-метоксифлорацетофенона в пиридине с 3,3 моля XVI получен, повидимому, ω-метокси-2,4,6-три-(о-метоксикарбонилбензоил)-флорацетофенон (смола, выход 83%); кипячением его с 15 г K_2CO_3 в 50 мл пиридина (1 час) получено 3 г 5,7-диокси-3-метоксифлавон-2'-карбоновой к-ты (XX), т. пл. 264—265° (из CH_3OH и этилацетата), 0,4 г XX, 5 мл CH_3COOH и 10 мл HJ (*d* 1,7) кипятили 2 часа, выход IX 83%, т. пл. > 350° (из пиридина-CH_3OH), УФ-спектр: $\lambda_{макс}$ 215, 270, 298, 330, 358 $m\mu$ (lg ε 4,52, 4,32, 3,98, 4,02, 3,97). Диацетат IX, т. пл. 252—253° (разл., из пиридина-этилацетата). Синтез X: 1 моль 1-монометилового эфира пирогаллола и 3,25 моля K_2CO_3 в ацетоне кипятили 28 час. (в струе светильного газа) при постепенном добавлении 3 молей $C_6H_5CH_2Cl$, затем еще 14 час.; получен 2,3-дибензилоксианизол (XXI), выход 77,5%, т. кип. 210—212° / 3 мм. Р-р 40 г XXI в 200 мл

XUM

CH_3COOH обработан 25 *мл* HNO_3 (*d* 1,2). через 4 часа добавлено еще 25 *мл* HNO_3; в осадке 2,3-дибензилокси-5-нитроанизол, выход 9,6%, т. пл. 94—95° (из сп.); из фильтрата выделен 2-бензилокси-6-метокси-1,4-бензохинон (**XXII**), выход 44%, т. пл. 142—143° (из сп.). К кипящей смеси 10 *г* **XXII** и 25 *г* Zn-пыли в спирте добавлено (2 часа) 20 *мл* 25 %-ной H_2SO_4; из горячего р-ра действием SO_2 выделено 70% 2-бензилокси-6-метоксихинола (**XXIII**), т. пл. 156—157° (разл.; из C_6H_6). Из 1 моля **XXIII** и 2,2 моля $(CH_3)_2SO_4$ в ацетоне $+K_2CO_3$ (кипячение 21 час в струе светильного газа) получен 3-бензилокси-1,2,5-триметоксибензол (**XXIV**), выход 82%, т. кип. 190—200° (т-ра бани) / 1 *мм*. Р-р 1 *г* **XXIV** в спирте гидрирован с 0,1 *г* Pd / C, выход **X** 74%, т. кип. 90—100° (т-ра бани) / 1 *мм*, т. пл. 53—54° (из петр. эф.). А. Л.

19409. Химия экстрактивных веществ из древесины твердых пород. Часть XXI. Структура эперуевой кислоты. Кинг, Джонс (The chemistry of extractives from hardwoods. Part XXI. The structure of eperuic acid. King F. E., Jones Gurnos), J. Chem. Soc., 1955, March, 658—665 (англ.)

Из живицы *Eperua falcata* или других видов *Eperua* (Брит. Гвиана) выделено 85% бициклич. дитерпенкарбоновой — эперуевой к-ты $C_{20}H_{34}O_2$ (**I**) (ср. РЖХим, 1954, 46392). При дегидрировании Se ее метилового эфира (**II**) получены 1,2,5-триметилнафталин (**III**), 1,1,4,7-тетраметилперинафтан $C_{17}H_{20}$ (**IV**) и метиловый эфир 1-(4-карбокси-3-метилбутил)-2,5-диметилнафталина $C_{19}H_{24}O_2$ (**V**). При омылении **V** получена соответствующая к-та $C_{18}H_{22}O_2$ (**VI**). При озонировании **II** дал кетоэфир $C_{20}H_{34}O_3$ (**VII**), HCHO (**VIII**) и HCOOH (**IX**). При окислении **II** $KMnO_4$ также получен **VII**. При действии Se на **VII** или соответствующий оксиэфир декагидро-6-окси-5-(4-метоксикарбонил-3-метилбутил)-1,1,10-триметилнафталин (**X**) образуется 1,7-диметилфенантрен (**XI**). При дегидрировании Se 14-диметилдигидроэперуевой к-ты $C_{19}H_{34}O_2$ (**XII**) получены 1,2,3,4-тетрагидро-1,1-диметил-5-изопентилнафталин $C_{17}H_{26}$ (**XIII**) и 1-этил-5-метилнафталин (**XIV**). При действии на **VII** $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa получен енолацетат (**XV**), при р-ции **VII** с CH_3ONa образуется метиловый эфир пергидро-14-окси-1,1,7,12-тетраметилфенантрен-8-карбоновой к-ты $C_{20}H_{34}O_3$ (**XVI**). Восстановление **XVI** до пергидро-14-окси-8-оксиметил-1,1,7,12-тетраметилфенантрена $C_{19}H_{34}O_2$ (**XVII**) проведено с $LiAlH_4$ (**XVIII**). Из **XVII** с CrO_3 в пиридине получена оксикислота $C_{19}H_{32}O_3$ (**XIX**). Постепенное отщепление боковой цепи, приводящее к образованию 5,2′-карбоксиэтилдекагидро-1,1,6,10-тетраметилнафталина $C_{17}H_{30}O_2$ (**XX**), проведено по методу Барбье — Виланда. При дегидрировании Se из **XX** получен 1-этил-2,5-диметилнафталин (**XXI**). Установлена структура **I** как 5-(4-карбокси-3-метилбутил)-декагидро-1,1,10-триметил-6-метиленнафталина. Из р-ра 500 *г* живицы в 2 *л* эфира **I** извлечена 0,5 н. Na_2CO_3 и превращена в **II** кипячением (1 час) с 1 *л* CH_3OH и 8 *мл* конц. H_2SO_4, выход 420 *г* **II**, т. кип. 164° / 0,4 *мм*, $[\alpha]_D^{18}$ —28,2° (*c* 3,98), n_D^{18} 1,4982, *d* 0,979. При гидролизе **II** (1 час с 2 н. KOH в CH_3OH) выделена **I**, т. кип. 190° / 0,7 *мм*, не кристаллизуется, как и ее амид, анилид, фенациловый и *n*-бромфенациловый (*n*-БФЭ) эфиры. 9 *г* **II** восстановлены 1,5 *г* **XVIII** в 70 *мл* эфира (кипячение 0,5 часа) до эперуилового спирта $C_{20}H_{36}O$ (**XXII**), выход 80%, т. кип. 158° / 1 *мм*, n_D^{16} 1,5068, *d* 0,953. При р-ции р-ра **XXII** в 50 *мл* C_6H_6 с 6,5 *г* PBr_3 (3 часа, 0—5°) выделен эперуилбромид, т. кип. 124° / 0,14 *мм*, n_D^{18} 1,514. **II** в CH_3COOH быстро гидрируется с PtO_2, выход метилового эфира дигидроэперуевой к-ты (**XXIII**) 90%, т. кип. 138—140° / 0,1 *мм*, $[\alpha]_D^{25}$ —26,3° (*c* 3,2), n_D^{18} 1,4902. При гидролизе 5 *г* **XXIII** (кипячение 1 час с 25 *мл* 1 н. KOH в CH_3OH) получено 4,15 *г* дигидроэперуевой к-ты (**XXIV**), т кип. 186° / 0,5 *мм*; *n*-БФЭ $C_{28}H_{41}O_3Br$, т. пл. 71—71,5° (из разб. сп.). 10 *г* **II** нагреты с 10 *г* Se (30 час., 280—300°), из фракции 140—165° / 2 *мм* (4,3 *г*) после омыления 10%-ным р-ром KOH в CH_3OH получены **VI**, выход 0,2 *г*, т. пл. 96° (из петр. эф.), УФ-спектр $\lambda_{макс}$ (в сп.) 234, 280, 290, 325 *мμ* (lg ε 4,05, 3,86, 3,92, 3,15), и **IV**, т. кип. 158° / 2 *мм* (очищ. через пикрат), УФ-спектр $\lambda_{макс}$ (в гексане) 235, 290, 326 *мμ* (lg ε 4,1, 3,84, 2,99); пикрат, т. пл. 133° (из CH_3OH). При нагревании смеси 5 *г* **II** и 5 *г* Se (48 час., 340—360°) получено 1,3 *г* **III**, т. кип. 112° / 0,05 *мм*; комплекс с тринитробензолом (ТНБ), т. пл. 154° (из сп.). Р-р 7 *г* **II** в 100 *мл* CH_2Cl_2 озонирован при т-ре от —30 до —40°, выделено 15% **VIII** в виде 2,4-динитрофенилгидразона. Реакционная смесь, после обработки 100 *мл* воды, удаления CH_2Cl_2 и остатка **VIII**, нагрета 1 час с 20 *мл* 30%-ной H_2O_2; **IX** отогнана с паром, **VII** извлечен эфиром, выход 5 *г*, т. кип. 141° / 0,05 *мм*, n_D^{16} 1,4940. При кипячении **VII** с 2 н. KOH в CH_3OH (2 часа) получена к-та $C_{19}H_{32}O_3$, превращенная в оксим, т. пл. 223° (из сп.), $[\alpha]_D^{20}$ —79,4° (*c* 0,91; диоксан). 7 *г* **VII**, 5 *г* CH_3COONa и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятили 4 часа, после обработки реактивом «Т» Жирара (**XXV**) в остатке 3,4 *г* сложного эфира **XV** $C_{22}H_{36}O_4$, т. кип. 185—190° / 0,3 *мм*; при гидролизе 1 н. KOH в CH_3OH получена соответствующая к-та $C_{21}H_{34}O_4$, т. кип. 165—170° / 0,1 *мм*. 25 *г* **II** в 300 *мл* кипящего ацетона окислено $KMnO_4$ (36 час.), выделено 18 *г* **VII**, немного **XVI**, т. пл. 184—185° (из CH_3OH) и (из осадка, после гидролиза 2 н. NaOH) 0,7 *г* к-ты неустановленного строения $C_{15}H_{24}O_4$, т. пл. 218—219° (из этилацетата); диметиловый эфир, т. кип. 115°/0,1 *мм*. Смесь эфир. р-ров 4,5 *г* **VII** и 0,72 *г* **XVIII** кипятили 1 час, после добавления HCl (к-та) выделено 70% **X**, т. кип. 160—162°/0,1 *мм*, n_D^{18} 1,500. Из 10 *г* **VII** в 100 *мл* толуола и 1,7 *г* CH_3ONa (2 часа, ~20°, затем кипячение 2 часа) получено 2,4 *г* **XVI**. Из 0,3 *г* **XVI** и 1,5 *г* $KHSO_4$ (0,5 часа, 200—210°) получен ангидроэфир $C_{20}H_{32}O_2$, т. кип. 130°/0,05 *мм* (т-ра бани), n_D^{17} 1,5180, УФ-спектр (в сп.) $\lambda_{макс}$ 240 *мμ* (lg ε 3,44). Смесь 10 *г* **VII**. 7 *г* KOH и 4 *г* 90%-ного $NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2O$ в 50 *мл* диэтиленгликоля кипятили 1,5 часа, упарили до т. кип.

I, II, VII, X, XII; V, VI; XIII; XVI, XVII, XIX; XX-XXVI, XXX

I R=COOH, R′=CH_2; **II** R=$COOCH_3$, R′=CH_2; **V** R=CH_3; **VI** R=H; **VII** R=$COOCH_3$, R′=O; **X** R=$COOCH_3$, R=<(H)(OH);

XII R=COOH, R′=<(H)(H); **XVI** R=$COOCH_3$; **XVII** R=CH_2OH;

XIX R=COOH; **XXVI** R=$CH_2CH_2CH(CH_3)CH=C(C_6H_5)_2$;

XXVII R=$CH_2CH_2CH(CH_3)COOH$;

XXVIII R=$CH_2CH_2C(CH_3)=C(C_6H_5)_2$; **XXIX** R=$CH_2CH_2COCH_3$;

XX R=CH_2CH_2COOH; **XXX** R=$CH_2CH=C(C_6H_5)_2$.

XUM

195°, кипятили еще 4 часа, выход **XII** 71,5%, т. кип. 168—170°/0,2 *мм*, т. пл. 38—40°, $[\alpha]_D^{18}$—32° (*c* 1,73);*n*-БФЭ, т. пл. 68—69° (из водн. сп.). Из 0,5 *г* **XVI** и 0,5 *г* **XVIII** в 25 *мл* смеси эфира и тетрагидрофурана (1 : 1) кипячением (1 час) получен **XVII**, выход 86%, т. пл. 144—145° (из водн. CH_3OH). Р-р 0,8 *г* **XVII** в пиридине окислен CrO_3 (~20°), выход **XIX** 0,65 *г*, т. пл. 250° (разл., из ацетона). При р-ции с CH_2N_2 **XIX** превращена в **XVI**. При дегидрировании 8 *г* **XII** с 10 *г* Se (48 час., 300—340°) образуется **XIII**, очищ. на Al_2O_3, выход 5,1 *г*, т. кип. 88—90°/0,2 *мм*, n_D^{20} 1,5148; пикрат и ТНБ-производное не получены. Дегидрированием 1,7 *г* **XIII** с 2 *г* Se (35 час., 355°, в запаянной трубке) получено 0,3 *г* **XIV**, т. кип. 155°/15 *мм*, n_D^{21} 1,5480; ТНБ-производное, т. пл. 145—146° (из сп.). Р-р 30 *г* **XXIII** в 150 *мл* эфира добавлен к реактиву Гриньяра (из 34 *г* C_6H_5Br и 5 *г* Mg), смесь кипятили (1 час), разлагали льдом + NH_4Cl, избыток **XXIII** удален нагреванием с 1 н. KOH в CH_3OH, остаток кипятили 2 часа с 100 *мл* CH_3COOH; выход замещ. дифенилэтилена (**XXVI**) 22 *г*, т. кип. 206—208°/0,03 *мм*, n_D^{18} 1,5520. Окисление 21 *г* **XXVI** в 20 *мл* $CHCl_3$ + 150 *мл* CH_3COOH проведено 25 *г* CrO_3 в 15 *мл* воды + 40 *мл* CH_3COOH (ниже 30°), выход 5,3'-карбоксибутилдекагидро-1,1,6,10-тетраметилнафталина $C_{19}H_{34}O_2$ (**XXVII**) 12 *г*, т. кип. 168—170°/0,2 *мм*, n_D^{17} 1,5010; *n*-БФЭ, т. пл. 86—87° (из водн. сп.). Окисление **XXVI** проведено и без его выделения, выход **XXVII** 52%. При р-ции 8,5 *г* метилового эфира **XXVII** (т. кип. 134—136°/0,2 *мм*) с реактивом Гриньяра (из 8,6 *г* C_6H_5Br), аналогично **XXVI**, получен замещ. дифенилэтилен $C_{31}H_{42}$ (**XXVIII**), т. пл. 116°, $[\alpha]_D^{18}$ —24,4° (*c* 2,5); УФ-спектр (в хлф.) $\lambda_{макс}$ 208, 244 *мμ* (lg ε 4,38, 4,17). Р-р 9 *г* **XXVIII** в 75 *мл* этилацетата озонирован при 0°, из продуктов р-ции после обработки водой, Zn-пылью, эфиром и **XXV** выделен декагидро-1,1,6,10-тетраметил-5,3'-оксобутилнафталин (**XXIX**), выход 65%, т. кип. 128°/0,05 *мм*; семикарбазон, т. пл. 195° (из водн. сп.). К р-ру 1,5 *г* **XXIX** в 60 *мл* диоксана добавлено 12,5 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и р-р J_2-KJ (60°), получен **XX**, т. пл. 134° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{17}$ —29,9° (*c* 1,5). Из 1,3 *г* метилового эфира **XX** (т. кип. 125°, баня / 0,1 *мм*) с C_6H_5MgBr (из 2,25 *г* C_6H_5Br и 0,35 *г* Mg), после нагревания (3 часа) с 12 *мл* CH_3COOH получено 1,46 *г* 5-(3,3-дифенил-2-пропенил)-декагидро-1,1,6,10-тетраметилнафталина $C_{29}H_{38}$ (**XXX**), т. пл. 118—119° (из ацетона); УФ спектр (в гексане) $\lambda_{макс}$ 250 *мμ* (lg ε 4,18). Из 1,5 *г* **XX** с 4,5 *г* Se (40 час., 340—360°) получено 0,6 *г* **XXI**, n_D^{18} 1,563; пикрат, т. пл. 83—84° (из CH_3OH); ТНБ-производное, т. пл. 118—119° (из сп.). Синтез 2,5-диметил-1-изопентилнафталина (**XXXI**). Р-р изопентиллития (из 1,2 *г* изопентилбромида в 5 *мл* эфира с 0,25 *г* Li) нагрет до кипения с 1 *г* 2,5-диметил-1-тетралона (1 час), продукт обработан **XXV**, некетонная фракция (0,8 *г*) дегидрирована Se; полученный 2,5-диметил-1-изопентилдигидронафталин (1,1 *г*, n_D^{18} 1,5920) кипятили 20 час. с 8 *мл* ксилола и 1,4 *г* хлоранила, выход **XXXI** 0,8 *г*, т. кип. 135°(т-ра бани) /0,05 *мм*, n_D^{22} 1,5642; ТНБ-производное, т. пл. 91—92° (из сп.). Уд. вращения определены в $CHCl_3$. А. Л.

19410. Получение гуанозин-5'фосфата новым методом фосфорилирования. Чеймберс, Моффат, Кхорана (The synthesis of guanosine-5'-phosphate using a new method of phosphorylation. Chambers Robert Warner, Moffatt J. G., Khorana H. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3416—3417 (англ.)

Предложен новый эффективный метод синтеза гуанозин-5'-фосфата (I) по стадиям: а) фосфорилирование в-ва (II) с помощью $[(n\text{-}NO_2C_6H_4O)_2OP]_2O$ (15 час., 20°) дает в-во (III), т. пл. 161—163° (из CH_3CN); б) при щел. гидролизе III 50%-ным р-ром CH_3CN в воде получают в-во (IV); в) действие яда гремучей змеи (*Crotalus adamenteus*) на IV в р-ре $(HOCH_2)_3CNH_2$ при pH 8,8 дает в-во (V); г) мягкий гидролиз к-той V дает I (выделен в виде Ва-соли). Общий выход I 72%. Полученный I идентичен с природным I по величине R_f (при хроматографии на бумаге), по биологич. активности, по УФ- и ИК-спектрам. В. Г.

I R=PO(OH)₂; II R=H; III R=(*n*-NO₂C₆H₄O)₂PO; IV R=(*n*-NO₂C₆H₄O)(HO)PO; V R=PO(OH)₂

19411 Д. Исследования β-аминокислот. Шторх (Untersuchungen über β-Aminosäuren. Storch Ingeborg. Diss., Techn. H., Stuttgart, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 15, 1085 (нем.)

19412 Д. Синтезы в ряду каротиноидов. О получении C_{10}-триенмоноальдегида, *транс*-C_{10}-триендиальдегида и В-C_{18}-альдегида. Борк (Synthesen in der Carotinoidreihe. Über die Darstellung von C_{10}-Trienmonoaldehyd, *trans*-C_{10}-Triendialdehyd und B-C_{18}-Aldehyd. Bork Siegfried. Diss., Techn. H., Braunschveig, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 9, 652 (нем.)

19413 Д. Об эфирах аскорбиновой кислоты. Херман (Über Ester der Ascorbinsäure. Herrmann Josef. Diss., Naturwiss. F., Mainz, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 15, 1078 (нем.)

19414 Д. I. Синтез триптофана и его аналогов. II. Серусодержащие продукты восстановительного расщепления сульфонамидов. Мак-Доналд (I. A synthesis of tryptophan and tryptophan analogs. II. The sulfur containing products of the reductive cleavage of sulfonamides. MacDonald John Angus. Doct. diss., Univ., Illinois, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 1, 41—42 (англ.)

19415 Д. Опыты синтеза 7-окситриптофана. Мор (Versuche zur Synthese des 7-Oxytryptophans. Mohr Günther. Diss., Math.-naturwiss. F., Tübingen, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 15, 1082 (нем.)

19416 Д. Об установлении структуры пептидов. 1. О синтетическом политирозине и его производных. 2. Ваверзих (1. Beiträge zur Konstitutionsermittlung von Peptiden. 2. Über ein synthetisches Poly-Tyrosin und seine Derivate. Wawersich Erich. Phil. Diss., Wien, 1954/1955), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 7, 17 (нем.)

19417 Д. Синтез производных альфа-фенилхинолина. Пинегина Л. Ю. Автореф. дисс. канд. хим. н., Горьковск. ун-т, Молотов, 1955

См. также: Углеводы и родств. соед. 18388; 6271Бх, 6635Бх, 6651Бх. Терпены 20631, 20634. Стероиды 20573—20580; 6273Бх, 6514Бх, 6525Бх. Алкалоиды 19282, 20544, 21214; 6280Бх. Витамины 20569, 20570, 20571, 21231. Антибиотики 20582, 20583, 20585, 20586; 6285Бх. Аминокислоты и белки 20572; 6268—6270Бх, 6359Бх, 6360Бх, 6362Бх. Др. природн. в-ва 20581, 20589, 21058; 6278Бх

XUM

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

19418. **Дискуссия о структуре и свойствах синтетических полипептидов и белков шелка** (Informal discussion on the structure and properties of synthetic polyperptides and silk proteins.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**. № 9, 1011—1016 (англ.)

Тезисы докладов, прочитанных на дискуссии в Комитете по коллоидам и биофизике Фарадеевского о-ва: Лукас, Шоу и Смит (Lucas F., Show J. T. B., Smith S. G.), Анализ аминокислот и физические свойства фиброинов шелка; Уоруиккер (Warwicker J. O.), Кристаллическая структура фиброинов шелка; Троттер, Браун (Trotter I. F., Brown L.), Рентгенографическое изучение поли-L-аланина; Робинсон (Robinson C.), Сферолиты и паракристаллические структуры в р-рах синтетических полипептидов; Эллиотт, Малком (Elliott A., Malcolm B. R.), Изучение полипептидов фиброина шелка при помощи ИК-спектров; Ленорман (Lenormant H.), ИК-спектры и структура белков шелковичной железы шелкопряда; Краткий (Kratky O.), Рентгенографическое изучение под большими углами растворов и гелей фиброина шелка; Рудалл (Rudall K. M.), Белок хориона богомола; Райли, Арндт (Riley D. P., Arndt U. M.), Характеристичные кривые рассеяния рентгеновских лучей фиброина шелка и некоторых других бета-структур в связи с гипотезами о структуре типа складчатых слоев; Уорд (Ward J. C.), Замечание об ультрафиолетовом дихроизме синтетических полипептидов; Уотсон (Watson J.), Реакции пептидов лизина, катализируемые трипсином. О. П.

19419. **Проблемы при производстве искусственного волокна. Зигнер** (Probleme der Kunstfaserherstellung. Signer R.), Chemiker-Ztg, 1955, **79**, № 10, 332—335 (нем.; резюме англ., франц., итал.)

Отмечается значение реологич. проблем при производстве искусственного волокна. А. П.

19420. **Объемные эффекты в разветвленных полимерных цепях. Птицын О. Б.,** Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 2, 396—398

Рассмотрено влияние объемных эффектов на размеры разветвленных полимерных цепей. Функция распределения $W(R)$ для радиуса инерции R полимерной цепи с учетом объемных эффектов имеет вид $W(R) = W_0(R) \cdot F(R)$, где $W_0(R)$ — функция распределения в отсутствие объемных эффектов, которая предполагается гауссовой, а $F(R)$ — относительное число конфигураций, разрешенных объемными эффектами. Заменяя полимерную цепь эквивалентной сферой объема V с равномерным распределением звеньев, автор получает $F(R) \approx \exp(-N^2 v_0/V)$, где N — число звеньев, а v_0 — эффективный объем звена. Так как $V \sim R^3$, то $W(R)$ не является гауссовой функцией и средний квадрат радиуса инерции цепи с числом ветвей β равен $\overline{R^2_\beta} = \varkappa^2 g^2\, {}^1/_6\, NA^2$. Здесь A — эффективная длина звена с учетом фиксированных валентных углов и заторможенности внутреннего вращения, g вычислено как функция от β (Цветков В. Н., Докл. АН СССР, 1951, **78**, 1123; Zimm B., Stockmayer W., J. Chem. Phys., 1949, **17**, 1301), причем $dg/d\beta < 0$, а фактор $\varkappa$, учитывающий объемные эффекты, связан с аналогичным фактором $\varkappa_0$ для соответствующей линейной цепи соотношением $\varkappa^5 - \varkappa^3 = (\varkappa_0^5 - \varkappa_0^3)/g^3$. Показано, что этот результат не зависит от предположений, сделанных при выводе функции $F(R)$. Следовательно, влияние объемных эффектов на размеры цепи тем больше, чем меньше g, т. е. чем больше β. Это объясняется тем, что разветвленные цепи более компактны, чем линейные. Поэтому объемные эффекты частично компенсируют уменьшение $\overline{R^2}$, вызванное разветвленностью, что подтверждается опытом. Из полученного результата следует кроме того, что сделанный в цитированных работах вывод о том, что $\overline{R^2}$ разветвленных молекул зависит от N значительно слабее, чем в случае линейных молекул, справедлив только в отсутствие объемных эффектов, т. е. в плохих р-рителях. В хороших р-рителях это различие почти исчезает, что подтверждается эксперим. данными (Thurmond C., Zimm B., J. Polymer Sci., 1952, **8**, 477). Указывается, что для исследования объемных эффектов следует пользоваться абс. значениями $\overline{R^2}$, а не зависимостью $\overline{R^2}$ от N и при этом вести работу с плохими р-рителями. О. П.

19421. **Внутреннее вращение в полимерных цепях и их физические свойства. II. Растяжение полимерной цепи. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б.,** Ж.техн. физики, 1955, **25**, № 4, 649—661

Рассмотрено растяжение внешней силой $\vec{f}$ реальной полимерной цепи с фиксированными валентными углами и заторможенным внутренним вращением. Среднее и среднее квадратичное значения проекции x расстояния между концами цепи h на направление $\vec{f}$ выражаются рядами по fl/kT (l — длина звена), причем коэфф. рядов, зависящие от средних значений четных степеней h, могут быть вычислены при помощи усреднения по конфигурациям свободной цепи, для чего необходимо полное знание потенциала внутреннего вращения в цепи. Так как последний в общем случае неизвестен, проведено также приближенное решение задачи на основе поворотно-изомерной теории (Волькенштейн М. В., Ж. физ. химии, 1952, **26**, 1072). При помощи метода цепей Маркова исследовано растяжение одномерной и двумерной моделей полимерной цепи, рассматриваемой как смесь поворотных изомеров. На этих примерах показано, что растяжение реальной полимерной цепи при любых $\vec{f}$ может быть с точностью до 10% описано при помощи эквивалентной свободно сочлененной цепи с длиной статистич. элемента, определенной из равенства ее максимальной и средней квадратичной длины соответствующим размерам реальной цепи. На примере одномерной модели рассмотрены два механизма растяжения цепи: 1) перераспределение существующих в цепи углов внутреннего вращения φ_i (поворотных изомеров) вдоль цепи без изменения общего набора их значений и 2) изменение самого набора φ_i в сторону увеличения относительного содержания углов φ_i, близких к нулю, т. е. уменьшение числа свернутых изомеров. Показано, что при $fl \approx kT$ второй процесс становится преобладающим. Исследовано поведение цепи при очень больших растяжениях, когда $fl \gg kT$, и показано, что в этом случае растяжение цепи осуществляется главным образом за счет уменьшения амплитуд крутильных колебаний около *транс*-положения ($\varphi_i = 0$), т. е. по механизму С. Е. Бреслера и Я. И. Френкеля (Ж. эксперим. и теор. физики, 1939, **9**, 1094). Показано, что растяжение цепи не может быть рассмотрено аналогично задаче о диффузии частицы в поле внешней силы, так как на ориентацию каждого звена влияют все последующие звенья. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 17907. О. П.

19422. **Вычисление методом Монте-Карло средних размеров молекулярных цепей. Розенблут, Розенблут** (Monte Carlo calculation of the average extension of molecular chains. Rosenbluth

Marshall N., Rosenbluth Arianna W.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 2, 356—359 (англ.)

С целью исследования влияния объемных эффектов на размеры полимерных цепей в р-ре вычислены возможные пути частицы на 3-мерной куб. и 2-мерной квадратной решетках с учетом невозможности для частицы возвращаться назад или пересекать собственный путь. Вычисление производилось при помощи электронной вычислительной машины «Maniac» методом Монте-Карло, случайным образом воспроизводящим различные пути. Так как одни конфигурации воспроизводятся чаще, чем другие, то каждой последовательности из m шагов, приводящих из начала всех путей в данную точку, сопоставлялась вычислявшаяся по определенным правилам весовая функция. Введение этой функции необходимо для того, чтобы все допустимые конфигурации с данным числом шагов N учитывались одинаковым образом. Для различных N (до 64) подсчитывались средние квадраты $\overline{R^2}$ расстояния между концами путей. Для 2-мерной решетки $\overline{R^2} = 0{,}917 \cdot N^{1{,}45}$, для 3-мерной решетки $\overline{R^2} = N^{1{,}22}$. Указывается, что последний результат справедлив и для 3-мерных решеток других типов, рассчитанных ранее (РЖХим, 1955, 28692). О. П.

19423. **Несколько замечаний к теории эффекта Максвелла растворов макромолекул. Серф** (Quelques remarques sur la théorie de l'effet Maxwell des solutions de macromolécules. Cerf Roger), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 1, 53—59 (франц.)

Развивается теория автора динамич. двойного лучепреломления р-ров полимеров, основанная на модели упругой сферы (J. Chim. Phys., 1951, 48, 59; C. r. Acad. sci., 1952, 235, 876, 1394; РЖХим, 1955, 3576). Полимерная молекула, находящаяся в потоке с градиентом скорости G, пульсирует с частотой $\Omega = G$. Расстояние Z от точки M на поверхности моделирующего молекулу эллипсоида (который при малых G очень близок к сфере) до его центра зависит от времени t по закону $Z = Z_0 \exp[i(Gt + \psi)]$, причем при малых G $\Psi = -G\Theta_D$, где Θ_D — время релаксации деформации молекулы, z максимально при $t = \Theta_D$, когда прямая OM (O — начало координат) составляет с лучом, расположенным под углом 45° к направлению потока, угол $\varphi = G\Theta_D/2$. Следовательно, начальный наклон $\operatorname{tg}\alpha$ эксперим. кривой, выражающей зависимость угла экстинкции от G, равен $\operatorname{tg}\alpha \approx \varphi / G = \Theta_D / 2$, что совпадает с ф-лой, полученной автором ранее (см. вышеприведенную ссылку) в результате строгого расчета. Доказывается, что эта ф-ла имеет общий характер, будучи применима к случаю, когда флюктуациями формы молекулы нельзя пренебречь (с заменой Θ_D^{-1} на $\Theta^{-1} = \Theta_0^{-1} + \Theta_D^{-1}$, где Θ_0 — время релаксации ориентации эллипсоида), а также к случаю проницаемых молекул. В приложении рассматриваются некоторые неопубликованные ранее результаты теории упругих сфер, в частности касающиеся влияния флюктуаций формы. О. П.

19424. **Рассеяние волокнами целлюлозы под малым углом. Херманс, Вейдингер** (Die Kleinwinkelstreuung der Cellulosefasern. Hermans P. H., Weidinger A.), Makromolek. Chem., 1954, 13, № 1, 30—39 (нем.; резюме англ.)

При рассеянии рентгеновских лучей под малым углом волокнами искусств. шелка, набухшими в воде, наблюдаются максимумы и точки перегиба на кривых интенсивности, сохраняющиеся при последующем набухании волокна в р-ре LiOH вплоть до степени набухания равной 6. Это говорит об упорядоченности субмикроструктуры искусств. шелка и наличии явлений интерференции. Вычисления производились на основании модели, предложенной ранее (Kratky O., Porod G., J. Colloid Sci., 1949, 4, 35) для целлюлозных волокон (слоистые пучки); найден средний период поперечно к оси волокна: 30—40 A для воздушно-сухого искусств. шелка, 50—75 A для набухшего в воде и 110 A для рами, набухшего в воде. Это указывает на исключительно высокую регулярность суперструктуры и на резкие границы кристаллич. областей. Кислотный гидролиз в мягких условиях повышает регулярность структуры, что выражается в резком усилении максимумов на кривой интенсивности. О. И.

19425. **Конфигурация молекул желатины. Гуинлок, Флори, Шерага** (Molecular configuration of gelatin. Gouinlock E. V., Jr, Flory P. J., Scheraga H. A.), J. Polymer. Sci., 1955, 16, № 82, 385—395 (англ.; резюме франц., нем.)

Исследованы вязкость, рассеяние света и седиментация р-ра двух высокомолекулярных фракций желатины в 1 M водн. р-ре KCNS (pH 6,46 — 6,49) при т-ре 30°. Исследовались также два р-ра нефракционированного образца. Рассеяние света изучалось методом, описанным ранее (Debye P. P., J. Appl. Phys., 1946, 17, 392), в интервале углов от 40° до 135°, вязкость измерялась при помощи вискозиметра Уббелоде, седиментация изучалась на ультрацентрифуге. Средневесовые мол. веса M_w и Z — средние расстояния между концами молекул двух фракций равны соответственно $5{,}96 \cdot 10^5$ и 685 A и $3{,}83 \cdot 10^5$ и 590 A. Константы $\Phi = [\eta]\, M / (\overline{r^2})^{3/2}$ и $P = M(1 - \bar{v}\rho) / NS_0\eta_0 (\overline{r^2})^{1/2}$ (N — число Авагадро, S_0 — константа седиментации, η_0 — вязкость р-рителя, $1 - \bar{v}\rho$ — архимедов множитель) близки к обычным значениям для полимеров со свернутыми цепными молекулами (если учесть полидисперсность образцов и возможное избирательное связывание KCNS). Величина $(\overline{r_0^2} / \overline{r_{0f}^2})^{1/2}$ (r_0 — расстояние между концами молекулы в отсутствие взаимодействий дальнего порядка, r_{0f} — та же величина, вычисленная в предположении о свободном внутреннем вращении) равна 1,8—1,9, что близко к значениям, типичным для обычных полимеров с гибкими цепями. Авторы делают вывод, что конфигурация молекул желатины в водн. р-ре близка к конфигурации молекул обычных линейных полимеров. О. П.

19426. **Физико-химические исследования растворимого коллагена из сухожилия хвоста крысы. Нода** (Physico-chemical studies on the soluble collagen of rat-tail tendon. Noda Haruhiko.), Biochim. et biophys. acta, 1955, 17, № 1, 91—98 (англ.; резюме нем., франц.)

Исследовались физ.-хим. характеристики и аминокислотный состав растворимого коллагена, полученного уксусно- и лимоннокислой экстракцией из сухожилия крысиного хвоста. Измерения производились в Na-ацетатном буфере ионной силы 0,1 и pH 4,0. Седиментационный коэфф. сильно зависит от конц-ии, стремясь при бесконечном разбавлении к значению $s_0 = 3{,}5$ единиц Сведберга. Характеристич. вязкость $[\eta] = 1{,}5 \cdot 10^3$ *см³/г*, коэфф. диффузии $D = 0{,}5 \cdot 10^{-7}$ *см²/сек* и парц. уд. объем $V = 0{,}78$. Все эти значения относятся к т-ре 20°. Комбинация s_0 и D дает мол. вес $M = 7{,}1 \cdot 10^5$, «фрикционное отношение» (по Сведбергу) $f/f_0 = 6{,}9$ и осевое отношение $a : b$ ($2a$=5200 A и $2b$ = 18 A). Сходные значения получаются при комбинации s_0 и $[\eta]$. Аминокислотный состав определен лишь качественно, в порядке убывания интенсивности нингидринового окрашивания: глицин, > лейцин + + фенилаланин, аспаргиновая к-та, аланин, глутаминовая к-та, валин, аргинин, серин, гистидин (следы), тирозин (следы). Кроме того, в довольно больших

ХИМ

кол-вах содержится пролин и оксипролин, но в связи с тем, что их цветная р-ция с нингидрином отличается от р-ции остальных аминокислот, положение их в приведенном ряду осталось невыясненным. Автор приходит к выводу, что исследованный продукт монодисперсен и является основным компонентом полосатых коллагеновых фибрилл. В заключение обсуждается возможность гидратации в р-ре, а также отмечается, что найденные продольные размеры макромолекул не удается согласовать с известными по рентгенографич. данным пространственными периодами коллагена. С. Ф.

19427. Исследование полидисперсности при помощи броуновской диффузии. Дон, Бенуа, Садрон (Étude de la polydispersité par diffusion brownienne. Daune M., Benoit H., Sadron Ch.), J. Polymer Sci., 1955, **16**, № 82, 483—489 (франц.; резюме англ., нем.)

Описано применение метода Шейблинга для измерения поступательной диффузии полимеров в р-ре к исследованию полидисперсности. Теория метода дана ранее (РЖХим, 1955, 7278). Коэфф. диффузии D_1 и D_2, соответствующие различным способам усреднения, определяются с точностью до 3%; их отношение, $D_1 / D_2 (D_1 \geqslant D_2)$, служит мерой полидисперсности. Задаваясь модельным молекулярно-весовым распределением Цимма (Zimm B., J. Chem. Phys., 1948, 16, 1099) и записывая зависимость D от мол. веса M в обычном виде $D = kM^{-\alpha}$ $(1 \geqslant \alpha \geqslant 0{,}5)$, авторы получают $D_1/D_2 = \Gamma[z + (\alpha/2)] \cdot \Gamma^2(z) / \Gamma^3[z + (3\alpha/2)]$, где z — циммовский параметр, характеризующий ширину молекулярно-весового распределения. Распределение по D значительно уже распределения по M. В частности, при обычно находимом значении $\alpha = 0{,}6$ и при соотношении средневесового и среднечисленного мол. весов $M_w : M_n = 2 : 1$ $(z = 1)$, $D_1 / D_2 = 1{,}33$ и уменьшается с ростом z. Авторы считают, что точность определения D_1 / D_2 значительно выше точности определения M_w / M_n (в случае, когда M_w измеряется по рассеянию света, а M_n по осмотич. давлению). С. Ф.

19428. Химия макромолекул. Разделение макромолекул высокополимера по степени полимеризации методом «треугольника». Мефруа-Биже (Sur le classement, suivant le degré de polymérisation, des macromolécules d'un haut polymère, par la méthode «en triangle». Meffroy-Biget Anne-Marie, M-me), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 17, 1707—1709 (франц.)

Показано, что метод «треугольника»— фракционирование и соответствующая группировка одинаковых фракций — дает очень хорошее разделение на гомог. по мол. весу фракции при применении к нитроцеллюлозе. Полученная кривая распределения очень близка к действительной. Мол. вес определялся по вязкости. Л. Д.

19429. К физической химии макромолекулярных веществ. (Величина и форма макромолекулы в растворе, исследованные оптическими методами). Кратки (Zur physikalischen Chemie der makromolekularen Stoffe. (Größe und Gestalt der Makromoleküle in Lösung nach optischen Methoden), Kratky O.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 9, 237—252 (нем.) Обзор. Библ. 47 назв. О. П.

19430. Рассеяние света очень длинными палочкообразными частицами и применение к полимеризованному фибриногену. Касасса (Light scattering from very long rod-like particles and an application to polymerized fibrinogen. Casassa Edward F.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 596—597 (англ.)

При помощи рассеяния света исследована полимеризация фибриногена белка плазмы под действием фермента тромбина. Исследовались р-ры фибриногена в глицине с добавлением NaCl (pH 9,5 ионная сила 0,45) при т-ре 25° и четырех различных конц-иях c от 0,114 до 0,420 *г/л*. Добавление фермента приводит к резкому увеличению мутности р-ра, что указывает на образование полимерных агрегатов. После нескольких часов действия фермента исследовалось угловое распределение интенсивности рассеянного света $R(\vartheta)$. В соответствии с предсказаниями теории рассеяния света длинными палочкообразными молекулами величина $Kc / R(\vartheta)$ (K-константа, зависящая от геометрич. факторов, частоты падающего света, показателя преломления р-ра и уд. инкремента показателя преломления растворенного в-ва) линейно зависит от sin $(\vartheta/2)$. Наклон прямых, не зависящий от c, равен $4(\lambda' \sum_i M_i w_i / L_i)^{-1}$, где λ' — длина волны падающего света в р-ре, а M_i, w_i и L_i — соотаетственно мол. вес, весовая доля и длина молекулы i-той фракции полидисперсного растворенного в-ва. Так как для палочкообразных частиц $M_i \sim L_i$, то средневесовое значение $M : L$, определенное из наклона прямых, позволяет вычислить поперечное сечение молекулы. Сравнение указанного значения $M : L$ со значениями M и L для мономера фибриногена показывает, что поперечное сечение полимеризованного фибриногена содержит около двух мономерных единиц. Следовательно, в процессе полимеризации фибриноген димеризуется в поперечном направлении и полимеризуется до значительно более высокой степени в продольном направлении, что подтверждается также данными работы (Ferry и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5709) О. П.

19431. Измерения рассеяния света на растворах полипептидов DL-фенилаланина. Брейтенбах, Кореф (Streulichtmessungen an Lösungen von DL-Phenylalaninpolypeptiden. Breitenbach J. W., Koref A.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 2, 278—291 (нем.)

Растворы нескольких полипептидов фенилаланина (ПФА) в нитробензоле (I), бензоле (II) и водн. дихлоруксусной кислоте (III) исследовались методом рассеяния света в интервале углов $\theta = 35 - 120°$ при длинах волн $\lambda = 546$ и 436 $m\mu$. Очень большие значения мутности в I и II позволяют заключить, что в этих р-рителях все ПФА находятся в чрезвычайно сильно агрегированном состоянии; средневесовой мол. вес M_w агрегатов достигает при этом от одного до нескольких миллионов, в то время как, на основе анализа концевых групп, вес отдельных молекул не должен превышать нескольких десятков тысяч. Структура агрегатов, в зависимости от р-рителя, различна, что обнаруживается при сопоставлении значений функции Дебая Kc/R_θ и характеристич. вязкости $[\eta]$. В I M_w одного из образцов в $6^1/_2$ раз больше, чем в II, тогда как $[\eta]$ в II вдвое больше, чем в I. Более того, концентрационная зависимость Kc/R_θ в II характеризуется отрицательным вторым вириальным коэфф. В, тогда как приведенная вязкость резко увеличивается с ростом конц-ии. Авторы заключают, что в I агрегаты характеризуются значительно более компактной упаковкой, чем в II; что касается формально отрицательных значений B в II, то вероятнее всего они связаны с увеличением степени дисперсности по мере разбавления. Наибольшее приближение к истинным молекулярным размерам получается в III. При обоих значениях λ для одного из образцов ПФА здесь получено $M_w \approx 1{,}8 \cdot 10^5$. Кроме того в III имеет место, по крайней мере, качеств. корреляция между M_w и $[\eta]$ различных образцов, совершенно отсут-

XUM

ствующая в I и II. Р-ры в I и II характеризуются также малой стабильностью (мутнеют при контакте с воздухом) и с течением времени показывают тенденцию к старению. Наименее стабильны растворы в II. С. Ф.

19432. **Границы ошибок при вискозиметрии высокомолекулярных растворов. Фринд** (Fehlergrenzen der Viskosimetrie hochmolekularer Lösungen. Frind Horst), Faserforsch. und Texiltechnik, 1955, 6, № 1, 25—28 (нем.)

Автор оценил ошибки визуальных вискозиметрич. измерений при определении мол. весов полимеров в вискозиметре Уббелоиде и Умштеттера. Так, в вискозиметре Убеллоиде (с временем истечения жидкости из капилляра 100—200 сек.) ошибка $\eta_{уд}/c$ при $\eta_{отн} \geqslant 1{,}05$ составляет $\pm 1{,}0$—$2{,}0\%$. Ошибка может быть уменьшена применением автоматич. отсчета времени. П. Ч.

19433. **Прецизионная вискозиметрия растворов полимеров. Кой, Херманс** (Precision viscometry of polymer solutions. Kooy J., Hermans J. J.), J. Polymer Sci., 1955, 16, № 82, 417—427 (англ.; резюме франц., нем.)

Для незаряженных полимеров кривая зависимости $\eta_{уд}/c$ от конц-ии р-ра c обычно имеет линейный характер при низких значениях c. Однако экстраполяция до c, равной нулю, вызывает некоторые сомнения, особенно в применении к полиэлектролитам, для которых $\eta_{уд}/c$ резко возрастает с уменьшением c. Измерения необходимо производить при возможно низких конц-иях полимера, что интересно также с точки зрения выяснения вопроса о причинах неньютоновского течения. Описан метод определения времени истечения в капиллярном вискозиметре с точностью 0,003 сек. На пленке одновременно фотографируются движущийся мениск и показания синхронного секундомера. Т-ра термостата регулируется с точностью до 0,001° при помощи мостика Уитстона с двумя термисторами. В качестве примера приведены результаты определения вязкости р-ров полистирола в толуоле и р-ра натриевой соли полиметакриловой к-ты в воде. Для первого зависимость $\eta_{уд}/c$ от c выражается прямой линией до самых низких из исследованных конц-ий ($3\cdot10^{-5}$ *г/мл*). Напротив, для полиэлектролита наблюдается резкий максимум при конц-иях порядка 0,01 *г* на 100 *мл*; значение $\eta_{уд}/c$ при этом равно 3400 *мл/г*. И. П.

19434. **Вискозиметрическая константа наклона k' в тройных системах полимер — полимер — растворитель. Крагг, Бигелоу** (The viscosity slope constant k' — ternary systems: polymer — polymer — solvent. Cragg L. H., Bigelow C. C.), J. Polymer Sci., 1955, 16, № 82, 177—191 (англ.; резюме франц., нем.)

Представлены результаты изучения зависимости константы Хаггинса k' в тройных системах полимер—полимер—растворитель от состава смеси для системы полистирол—полиметилметакрилат—*м*-ксилол. Проведено подробное обсуждение физ. содержания k' в системах полимер—растворитель и полимер—полимер—растворитель. В реальных системах значения k' помимо гидродинамич. взаимодействия полимерных молекул, зависящего от их гибкости и плотности молекулярных клубков, определяются также другими типами межмолекулярного взаимодействия. Для таких систем предлагается общее выражение $k' = k + a + k([\eta]_2 - [\eta]_1)/[\eta]^2$, где каждый член соответствует различным возможным типам взаимодействия пар молекул. Для смесей полимеров предлагается выражение $k' = \sum_i \sum_j \sqrt{k_i}\,[\eta]_i\, w_i \sqrt{k_j}\,[\eta_j]\, w_i / (\sum_i [\eta]_i w_i)^2$ (k_i и w_i — константа Хаггинса и весовая доля i-того компонента), отклонения от которого характеризуют силы взаимодействия негидродинамич. типа. Приведен обзор влияния различных факторов молекулярной структуры на величину константы k'. И. П.

19435. **Определение теплот разбавления высокомолекулярных растворов. 1. Теплота разбавления водных растворов поливинилового спирта. Амая, Фудзисиро** (高分子溶液の稀釋熱の測定（I）. ポリビニールアルコール水溶液の稀釋熱. 天谷和夫, 藤代亮一), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1953, № 8, 28—37 (япон.)

Сконструирован калориметр с использованием термистора, позволяющий определять изменения т-ры с точностью до $0{,}5\cdot10^{-40}$ (что соответствует кол-ву тепла 0,005 *кал*). Аддитивность объемов поливинилового спирта и воды была установлена измерениями плотности при $30 \pm 0{,}0005°$ в области конц-ий 3—20 вес.%. Получены данные, характеризующие теплоту смешения в зависимости от начального объема р-ра и начальной и конечной конц-ии р-ра. Анализ полученных данных проведен на основе представлений ван-Лаара о теплоте смешения ΔH, выражаемой ур-нием: $\Delta H = -\alpha V_0 V_r / (V_0 + V_r)$ (V_0 и V_r — молярные объемы р-рителя и полимера и α — коэфф. пропорциональности). Величина α найдена соответственно для трех серий опытов 3,2; 2,3; 2,3 *кал/мл*, в то время как для водноспиртовых систем при объемной доле этилового спирта 12,3% $\alpha = 242{,}3$. α найдена постоянной в исследованной области конц-ий. Авторы указывают, что взаимодействия между сегментами молекул полимера в водн. р-рах преобладают над взаимодействиями молекул воды и сегментов.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 4, 1792. Hideaki Chihara

19436. **Растворимость газов и паров в сшитых полимерах. Фриш, Станнетт** (Solubility of gases and vapors in crosslinked polymers. Frisch H. L., Stannett V.), J. Polymer Sci., 1954, 13, № 68, 131—136 (англ.; резюме франц., нем.)

Сорбционная изотерма (Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 1947, 43, 3) видоизменена для случая сорбции газов и паров в сшитых полимерах путем учета изменения свободной энергии при эластич. расширении полимерной сетки в соответствии с теорией (Flory F. J., Rehner J., Chem. Phys., 1944, 12, 417). Для атермич. систем получено ур-ние: $S = p / p_s = \Phi_0 \exp \{[1 - \Phi_0]^{1/3} / r_c\} / [1 - (2/Z)(1 - \Phi_0)]^{Z/2}$ (Φ_0 — объемная доля сорбированных молекул, Z — координационное число решетки р-ра, Z_c — среднее число сегментов между узлами сетки, p_s — упругость насыщ. пара и p — давление пара или газа). Для случая неатермич. систем с учетом концентрационной зависимости теплоты разбавления получено ур-ние: $K = \Phi_0 \exp \cdot \{-\gamma \Phi_r^4 (1 - \gamma_0 \Phi_r)^2\} / [\{1 - (2/Z)(1/r)\Phi_r\}^{Z/2} n_1]$ ($\Phi_r = 1 - \Phi_0$, $\gamma = E/RT$, γ_0 — константа, $n_1 = p/kT$ и K — константа растворимости, r — число сегментов в цепи. Применение полученных ур-ний для значений $S \geqslant 1$ приводит к тому, что Φ_0 может принимать одновременно 2 различных значения. Приведен расчет S как функции Φ_0 и r_c для $Z = 4$ и значений α, где α — отношение величин p/p_s, полученных по ур-нию Баррера и авторов. Ю. Л.

19437. **Проницаемость полимерных пленок по отношению к газам — простая зависимость. Станнетт, Шварц** (The permeability of polymer films to gases — a simple relationship. Stannett V., Szwarc M.), J. Polymer Sci., 1955, 16, № 81, 89—91 (англ.)

На основании эксперим. и литературных данных найдено, что для данной пары газов отношение кон-

стант проницаемости P сохраняется приблизительно постоянным для различных полимерных пленок, хотя значения P меняются в несколько тысяч раз. Для системы газ — полимер значение P зависит от трех факторов: природы газа (фактор g), природы полимерной пленки (фактор f) и взаимодействия между газом и пленкой (фактор γ). Предложено ур-ние: $P(i, k) = F$ (полимер i) G (газ k) $\gamma(ik)$, где $\gamma(i, k) \approx 1$. Для данной пары газов или полимеров соответствующие отношения p выражаются ур-ниями: $P_{ik} / P_{il} = [G$ (газ $k) \gamma \times (i, k)] / [G$ (газ $l) \gamma(i, l)]$ и $P_{ik} / P_{kj} = [F$ (полимер $i) \times \gamma(i, k)] / [F$ (полимер $j) \gamma(j, k)]$. Первое отношение не зависит от природы полимера, а второе не зависит от природы газа. Приведены значения F и G для ряда полимеров и газов при 30°. И. Т.

19438. Две стадии сорбции и десорбции органических паров в ацетат целлюлозы. Багли, Лонг (Two-stage sorption and desorption of organic vapors in cellulose acetate. Bagley E., Long F. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2172—2178 (англ.)

При 30° изучена кинетика сорбции паров ацетона ацетатом целлюлозы в различных интервалах начальной p_i и конечной p_f упругости паров, начиная с $p_i = 0$ (интегральная сорбция). В интервале конц-ий 0—0,16 *г/г* наблюдаются отклонения от закона Фика (нелинейность зависимости Q/Q_∞ от $\sqrt{t}$, где Q — изменение веса пленки со временем t и Q_∞ — равновесное изменение). При изучении кинетики сорбции в разных интервалах $p_i - p_f$ ($p_i \neq 0$) обнаружено, что при начальной конц-ии паров ацетона выше миним. величины 0,08 *г/г* скорость сорбции вначале очень велика и затем резко уменьшается. Аналогичная картина наблюдается и при десорбции. Во время быстрой начальной стадии сорбции происходит поглощение паров во всем объеме полимера до достижения квазиравновесной конц-ии ~10—15% от величины равновесной сорбции. Для быстрой начальной стадии сорбция и десорбция следуют закону Фика и линейность зависимости Q от $\sqrt{t}$ соблюдается. Из полученных данных может быть вычислен коэфф. диффузии, который, как следует из его определений, не зависит от толщины пленки, величины $p_f - p_i$, но зависит от p_i, т. е. от начальной конц-ии ацетона в пленке. Величины коэфф. диффузии для сорбции и десорбции очень близки друг к другу, они зависят от степени молекулярной ориентации пленки. Однако сорбция в начальной стадии не вызывает изменения степени ориентации и, следовательно, скорости диффузии, как это имеет место при интегральной сорбции (РЖХим, 1954, 10381). Измерения при 40° показали, что температурный коэфф. диффузии очень мал и энергия активации близка к нулю. Дано объяснение различных значений энергии активации для т-р выше и ниже т-р стеклования. Вторая стадия сорбции характеризуется отклонениями от закона Фика. При постоянной конц-ии начальная скорость сорбции во второй стадии не зависит от начальной конц-ии ацетона в пленке. С течением времени скорость сорбции во второй стадии возрастает. Авторы предполагают, что во всех случаях, когда имеет место аномальная диффузия при интегральной сорбции, т. е. отклонения от закона Фика, процесс сорбции идет в две стадии. Возможное объяснение этого факта, по мнению авторов, заключается в том, что начальная фиковская стадия связана с эластич. расширением полимерной сетки, образованной за счет связей между молекулами; в этом случае квазиравновесная конц-ия будет представлять собой следствие равновесия между осмотич. и эластич. силами. Скорость второй стадии определяется перегруппировками цепей, сопровождаемыми разрывом межмолекулярных связей, причем разрыв связей является определяющей скорость стадией процесса. Отсутствие концентрационной зависимости скорости в начале 2-й стадии указывает на то, что скорость разрыва связей не зависит от содержания ацетона в полимере. Ю. Л.

19439. Отклонения от статистической теории упругости каучука. Томас (The departures from the statistical theory of rubber elasticity. Thomas A. G.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 4, 569—582 (англ.)

В работах (Rivlin, Saunders, Phil. Trans. A, 1951, **243**, 251; РЖХим, 1954, 44524) обнаружено наличие отклонений от статистич. теории высокоэластичности при умеренных деформациях, причем в набухших каучуках эти отклонения уменьшаются с ростом степени набухания. С целью объяснения указанных отклонений предполагается, что свободная энергия полимерной цепи, растянутой до длины r, наряду с обычным членом Br^2 (B — константа), содержит еще член Ar^{-n} (A, n — константы). В выражение для свободной энергии W единицы объема растянутого образца при этом также войдет добавочный член, пропорциональный Na^{-n}, где N — число цепей в 1 *см*³, а a — длина нерастянутой цепи. В набухших образцах $N \sim Vr$ и $a \sim Vr^{-1/3}$ (Vr — объемная доля каучука), так что добавочный член в W пропорционален $Vr^{(1+n/3)}$. Сравнивая эту зависимость с эксперим. данными по уменьшению отклонений от статистич. теории с уменьшением Vr, автор находит, что $n = 2$. Из выражения для W при $n = 2$ получены теоретич. кривые напряжение — деформация для одностороннего растяжения и сжатия, а также для произвольной деформации, которые хорошо согласуются с эксперим. кривыми, полученными в цит. работах. Эксперим. зависимость кривых от степени набухания также хорошо передается теорией. Знак введенного поправочного члена указывает на то, что он связан с силами притяжения. О. П.

19440. Перпендикулярные ориентации в полиэтилене. Келлер (Perpendicular orientations in polyethylene. Keller A.), Nature, 1954, **174**, № 4437, 926—927 (англ.)

Исследовалась перпендикулярная ориентация (цепные молекулы перпендикулярны оси вращения) в полиэтилене. Показано, что очень сходные рентгенограммы могут давать две совершенно различные перпендикулярные структуры: 1) ось a параллельна оси волокна и, следовательно, оси b и c перпендикулярны ей; 2) ось b является осью цилиндрич. симметрии и сами оси b беспорядочно расположены в плоскостях, перпендикулярных направлению растяжения, которое перпендикулярно пучку рентгеновских лучей. Исследованы: образец, полностью растянутый и отрелаксировавший при 110°, и образец, закристаллизовавшийся при охлаждении из расплава. Автор приходит к выводу, что оба образца имеют совершенно различные структуры, хотя главные черты их рентгенограмм очень сходны. Л. В.

19441. Кристаллические высокополимеры α-олефинов. Натта, Пино, Коррадини, Данусco, Мантика, Маццанти, Моральо (Crystalline high polymers of α-olefins. Natta Giulio, Pino Piero, Corradini Paolo, Danusso Ferdinando, Mantica Enrico, Mazzanti Giorgio, Moraglio Giovanni), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1708—1710 (англ.)

Синтезированы линейные кристаллич. полимеры: полипропилен, поли-α-бутилен и полистирол, с использованием различных твердых гетерог. катализаторов. В зависимости от структуры катализатора продукт полимеризации легко разделяется на кристаллизующийся и некристаллизующийся полимеры путем экстракции р-рителем. Для полученных кристаллических полипро-

XUM

пилена и полистирола рентгенограммы от растянутых волокон показывают отражения от 50 различных плоскостей. Экваториальные и высших порядков рефлексы полистирола могут быть индицированы на основе гексагональной ячейки с *a* 21,9 и *c* 6,65 А. Для полибутилена одна из двух различных кристаллич. форм имеет ту же ячейку с *a* 17,3 и *c* 6,7. Для установления ячейки полипропилена авторы не имеют достаточных данных, но указывают период идентичности вдоль оси волокна *c*, равный 6,50 А. Из приведенных данных по плотностям, растворимостям и т-рам плавления следует, что аморфные модификации имеют меньшие плотности и лучшую растворимость, чем кристаллические, несмотря на приблизительно равные значения характеристич. вязкости. Т-ра плавления кристаллич. полистирола равна 230° (определена из рентгенографич. данных съемками при разных т-рах и дилатометрически), т-ра плавления полипропилена 148—160°, поли-α-бутилена 126—128°. ИК-спектры кристаллических и аморфных полимеров имеют в области 7,5—15 μ различия, которые исчезают при плавлении и вновь восстанавливаются после охлаждения расплавленных кристаллич. образцов. Из рентгенографич. данных следует, что в элементарной ячейке содержится три мономерных единицы (—CH_2—CHR—) и непарное число асимметричных атомов углерода. Авторы полагают, что новые кристаллич. полимеры имеют структуру, в которой на больших участках цепи асимметричные атомы имеют одинаковую конфигурацию, а цепь имеет спиральную структуру.
Ю. Л.

19442. Новый класс полимеров α-олефинов с исключительной регулярностью структуры. Натта (Une nouvelle classe de polymères d' α-olefines ayant une régularité de structure exceptionnelle. Natta G.), J. Polymer, Sci., 1955, **16**, № 82, 143—154 (франц.; резюме англ., нем.)

Получены кристаллич. полимеры α-замещенных олефинов: полипропилен (I), поли-α-бутилен (II) и полистирол (III). (Способы получения не описываются.) Из образующейся при полимеризации смеси кристаллизующегося и аморфного полимеров кристаллизующийся полимер выделяется при растворении в р-рителях, растворяющих только аморфный полимер (для I и III— кипящий *н*-гептан, для II — кипящий $(C_2H_5)_2O$). Кристаллич. полимеры представляют собой черный порошок, который при прессовании вблизи т-ры плавления образует клейкие и липкие чешуйки, аморфные полимеры выше т-ры стеклования каучукоподобны. Плотность (*г/см*^{3}) кристаллич. полимеров (первая цифра) больше плотности соответствующих аморфных полимеров (I: 0,92—0,91 и 0,85; II: 0,91 и 0,87; III: 1,08 и 1,04—1,065). Растворимость кристаллич. полимеров в обычных р-рителях значительно хуже, чем аморфных. Рентгеноструктурный анализ обнаруживает в кристаллич. полимерах типичные максимумы, исчезающие в I при 158—160° (для больших мол. весов) и при 149° (для малых мол. весов), в II при 126—128° и в III при ∼220°. Кристаллич. полимеры имеют заметный дихроизм в ИК-спектре, аморфные — не имеют. Деформация кристаллич. полимеров состоит в ориентации кристаллитов, обратимой вплоть до удлинения на 20%; аморфные полимеры вязко-упруги. Указанные различия в свойствах не могут быть приписаны различной степени разветвленности кристаллич. и аморфных полимеров, так как последние слабо разветвлены, на что указывают ИК-спектры и рентгеноструктурный анализ. Автор объясняет эти различия в свойствах различной пространственной структурой цепей кристаллич. и аморфных образцов, что подтверждается заметными различиями в их ИК-спектрах. Рентгеноструктурный анализ растянутых кристаллич. образцов дает следующие параметры элементарных ячеек (ось *c* совпадает с осью молекулы): I *c* 6,50, *a'* 6,56, *b'* 5,46 А; γ'= 106°30'; II *c* 6,7, *a'* = *b'* = 10,0 А; γ' = 120°; III *c* 6,65, *'a'* = = *b'* = 12,64 А; γ' = 120°. Большое кол-во рефлексов на рентгенограммах указывает на значительную регулярность структуры цепей кристаллич. полимеров. Автор считает, что в цепях полученных им кристаллич. полимеров все группы, привешенные к асимметрич. атомам углерода, имеют одну и ту же стерич. конфигурацию и называет такую структуру «изотаксической». Структура, представляющая собой правильное чередование групп с различной конфигурацией, отвергается на том основании, что период идентичности вдоль цепи (∼6,5 А) соответствует трем мономерным единицам, расположенным в виде спирали, в то время как указанная структура требует четного числа мономерных единиц в повторяющейся группе. Указывается, что полученные полимеры не могут обладать оптич. активностью из-за внутренней компенсации асимметрич. атомов углерода, отстоящих на одинаковые расстояния от центра цепи. По мнению автора, изотаксич. структурой могут обладать и многие другие полимеры, в частности кристаллизующиеся волокнистые белки.
О. П.

19443. Зародышеобразование и рост кристаллитов в высокополимерах. Образование сферолитов. Брайант, Пирс, Линдегрен, Робертс (Nucleation and growth of crystallites in high polymers. Formation of spherulites. Bryant W. M. D., Pierce R. H. H., Jr, Lindegren C. R., Roberts R.), J. Polymer Sci., 1955, **16**, № 82, 131—142 (англ.; резюме франц., нем.)

Обсуждены вопросы кристаллизации неориентированных полимеров из расплава и состояния переохлажд. жидкости на основании литературных данных. Рассмотрен гетерог. и гомог. механизмы образования зародышей кристаллизации. В первом случае зародышем может являться любая посторонняя частица высокой адсорбционной способности или структурно близкая, по крайней мере в двух измерениях, к кристаллич. структуре исследуемого в-ва. Гомог. зародышеобразование рассматривается как процесс спонтанного бокового срастания параллельно расположенных молекулярных сегментов, которое приводит к образованию кристаллитов. Кристаллиты представляют собой, по мнению авторов, субмикроскопич. кристаллы в-ва, связанные со смежными аморфными областями ковалентными связями и не имеющие внешней огранки, несмотря на высокую степень геометрич. упорядоченности. Авторы указывают, что прототипом кристаллитов являются бахромчатые кристаллиты (Herrmann K., Gerngross O., Kautschuk, 1932, 8, 181). Сферолиты рассматриваются как грубо ориентированные агрегаты кристаллитов и связанных с ними аморфных областей. Они являются результатом приблизительно радиального роста от одного зародышевого кристаллита. Механизм образования центра кристаллизации заключается в прорастании тонких кристаллич. лент, так называемых протофибрилл, вдоль бахром зародышевого кристаллита с превращением аморфных областей в кристаллические. Из-за беспорядочного положения этих упорядоченных областей и различий в их размерах возникает различная степень изогнутости кристаллич. лент, приводящая к нелинейному распространению растущих кристаллитов, дающему статистически почти радиальное распределение их в сферолитах. Рост сферолитов продолжается до тех пор, пока не использованы все смежные кристаллич. области или пока не возрастет заметно вязкость среды. Рассмотрены скорости образования сферолитов при различных т-рах в зависимости от механизма образования зародышей. Авторы считают, что наблюдаемые свойства сферолитов объясняются скорее конич. расположением кристаллитов вокруг радиуса сферолита, чем спиральным.
Ю. Л.

XUM

19444. Кинетика кристаллизации высокополимеров. II. Смеси полимер—растворитель. Манделкерн (Crystallization kinetics in high polymers. II. Polymer-diluent mixtures. Mandelkern Leo), J. Appl. Phys., 1955, 26, № 4, 443—451 (англ.)

Дилатометрич. методом изучена кинетика кристаллизации смесей полиэтиленоксида с дифениловым эфиром и тетралином и полидекаметиленадипата с диметилформамидом в интервале объемных долей р-рителя v_1 0,1—0,7. Зависимости изменения объема от времени, полученные при различных т-рах кристаллизации, по форме очень близки друг к другу и могут быть представлены при помощи общей кривой, получаемой путем сдвига изотерм по оси времени. Период индукции (время, необходимое для начала заметной кристаллизации) уменьшается в десятки раз с увеличением разности ΔT равновесной т-ры плавления T_m смеси и т-ры кристаллизации в интервале значений ΔT=6—15°. Определяющим скорость кристаллизации процессом является протекающее по гомогенному механизму стационарное образование зародышей. На основании развитых представлений о механизме кристаллизации (см. сообщение I, РЖХим, 1955, 31404) выведена теоретич. изотерма скорости кристаллизации для случаев радиального и сферич. роста зародышей: $\ln[(V_\infty - V_0)/(V_\infty - V_t)] = (^1/\lambda)\cdot k_s t^4$ или $=(^1/\lambda)\cdot k_d t^3$, где V_∞, V_0, V_t — равновесный объем единицы массы, начальный объем и объем в момент времени t, λ — доля общей массы полимера и р-рителя, которая в равновесии находится в кристаллич. состоянии, k_d и k_s — константы скорости кристаллизации в случае радиального и сферич. роста зародышей. Теоретич. и опытные изотермы количественно совпадают в начальных стадиях кристаллизации, но, начиная со значения $(V_\infty - V_0)/(V_\infty - V_t)$=1,1, наблюдаются отклонения от теоретич. кривой, которые выражены тем заметнее, чем больше конц-ия р-рителя в смеси. Константы скорости k_s и k_d изменяются с т-рой и составом смеси. Предложены теоретич. ур-ния для расчета k_s и k_d: $\lg k_s = B - kT_m^2 / \Delta H^2 (\Delta T)^2 RT \cdot 2,3$, где B и k — константы, ΔH — теплота плавления на 1 звено. Опытная зависимость $\lg k$ от $T_m^2 / T (\Delta T)^2$ нелинейна, но введение поправок на точное значение величин T_m и ΔT приводит к линейной зависимости. Ю. Л.

19445. Поведение волокон кристалличных полимеров при плавлении. Уайт (Melting behaviour of crystalline polymer fibres. White T. R.), Nature, 1955, 175, № 4464, 895—896 (англ.)

Дифференциальным термич. анализом показано, что при плавлении вытянутых волокон некоторых кристалличных полимеров тепловая абсорбция имеет место в двух разных областях т-ры. Этим двум областям соответствуют: дезориентация кристаллич. областей и подлинное плавление кристаллитов, а не трансформация или плавление полиморфного тела. На диаграмме, выражающей зависимость изменения т-ры (скорости поглощения тепла) от т-ры для найлона 66, наблюдался широкий максимум тепловой абсорбции в области т-р 240—265° для невытянутых волокон, а после вытягивания на холоду до 400% — два резко выраженных пика: при 240—257° и при 259—265°. При медленном нагревании вытянутых волокон до 258° и медленном охлаждении при комнатной т-ре волокна сохраняют свою форму и не обнаруживают следов плавления. Но рентгеноанализ, двойное лучепреломление и кривые плавления дают характеристики невытянутого волокна. Отсюда автор заключает, что тепловая абсорбция при 240—257° связана с дезориентацией кристаллич. областей и что подлинное плавление кристаллитов вследствие высоких сил межмолекулярного притяжения цепей найлона 66 происходит при более высокой т-ре. С. Г.

19446. Диэлектрическая постоянная и механические потери в высокополимерах. Турн (Dielektrizitätskonstante und mechanische Verluste bei Hochpolymeren. Thurn Helmut), Z. angew. Phys., 1955, 7, № 1, 44—47 (нем.)

Для полимеров различной полярности (поливинилхлорид, полистирол, полиэтилен) измерены скорость и затухание продольных волн при частоте 2—10^6 *гц* при т-рах от —100 до +200° и в этих же условиях определены кривые температурной зависимости диэлектрич. постоянной ε. Найдено, что как у полярных полимеров, так и у полимеров с незначительной полярностью существуют небольшие скачки на кривой температурной зависимости диэлектрич. постоянной ($\Delta\varepsilon \approx$ $\approx$0,01—0,2) при частоте $2\cdot10^6$ *гц*. Положение этих скачков на кривой при увеличении частоты перемещается в сторону более высоких т-р. Сравнение кривых температурной зависимости диэлектрич. постоянных при $2\cdot10^6$ *гц* с аналогичными кривыми затухания и скорости звука при той же частоте показало, что при тех т-рах, при которых наблюдаются небольшие скачки ε, обнаруживаются максимумы на кривых затухания и более сильные изменения скорости ультразвука. Каждый максимум кривых затухания звука соответствует изменению степеней свободы движения отдельных групп в молекуле, которое приводит к изменению силового поля молекулы и в случае групп с незначительной полярностью вызывает скачок диэлектрич. постоянной. Р. К.

19447. О внутренних напряжениях в полиэтиленовой изоляции морских кабелей. Сообщение 1. Корч (Über innere Spannungen in Polyäthylen-Isolationshüllen von Seekabeln. 1. Mitteilung. Kortsch W.), Kolloid-Z., 1953, 133, № 2/3, 91—96 (нем.)

Рассмотрены вопросы «коррозии напряжений» в полиэтилене, проявляющейся в растрескивании и разрушении полиэтилена в присутствии некоторых в-в (в частности, органич. р-рителей) и при наличии многоосных напряжений. На явления «коррозии» влияют, как указывает автор, также и внутренние напряжения, возникающие при формовании полиэтиленовой оболочки. В качестве меры для оценки внутренних напряжений автор предлагает использовать величину двойного лучепреломления, обусловленного ориентацией цепей при вытяжке или прессовании. Проведенные исследования показывают, что двупреломление является хорошо воспроизводимой мерой внутренних напряжений, которые ему пропорциональны. Исследовано распределение внутренних напряжений в изоляционной рубашке в направлении радиуса от краев к центру. Наибольшие внутренние напряжения (наибольшие значения двулучепреломления) наблюдаются на границе изоляции с медным проводом. Исследование направления наибольшего показателя преломления n_y в поперечном сечении изоляции показало, что у краев n_y направлен по радиусу, а вблизи медного провода n_y направлен тангенциально. В продольном сечении направление n_y совпадает с направлением вытяжки изоляции. Таким образом обнаружено наличие трех направлений наибольшего показателя преломления, что свидетельствует о сложнонапряженном состоянии полиэтилена в изоляционной оболочке кабеля. Ю. Л.

19448. Функции распределения длин цепей полимеров, в особенности эластомеров после статистической деструкции и сшивания. Уотсон (Chain-length distribution functions of polymers after random degradation and cross-linking, with particular reference to elastomers. Watson W. F.), Trans. Faraday Soc., 1953, 49, № 11, 1369—1373 (англ.)

XUM

Указывается, что в большинстве р-ций превращения мономера в полимер функции распределения длин цепей имеют один и тот же вид: $N_x / N = \beta \exp(-\beta x)$, где N_x — число цепей, содержащих x сегментов, $N = \Sigma N_x$ — общее число цепей, β — обратная величина средней длины цепи. Учет случайного сшивания приводит к распределению: $N_x / N = (\beta + \gamma) \exp[-(\beta + \gamma) x]$, где γ — относительное кол-во сегментов, соединенных сшивками. При наличии одновременной деструкции распределение имеет вид: $N_x / N = (\alpha + \beta + \gamma) \exp[-(\alpha + \beta + \gamma) x]$, где α — относительное кол-во мономерных молекул, образованных вследствие деструкции. При вальцевании эластомеров в зависимости от типа эластомера и условий вальцевания отмечен ряд случаев, когда наблюдается различное соотношение между интенсивностями процессов образования цепей, деструкции и сшивания; при этом изменяется соотношение между α, β и γ, а вид самой функции распределения остается прежним. Деструкция не изменяет соотношения между среднечисленной и средневязкостной длинами цепей. М. Б.

19449. Размеры частиц регенерированного геля шелка по рассеянию рентгеновских лучей под малыми углами. Краткий, Пород, Секора (Die Teilchengröße von renaturiertem Seidengel aus der diffusen Röntgen-Kleinwinkelstreuung. (Kurze Mitteilung). Kratky O., Porod G., Sekora A.), Monatsh. Chem., 1954, **85**, № 5, 1176—1182 (нем.)

Из угловой зависимости интенсивности I (ϑ) рассеяния рентгеновских лучей определяются размеры и форма частиц регенерированного геля шелка. Кривая рассеяния может быть разложена на два фактора: фактор, определяющий длину частицы, который обратно пропорционален ϑ, и фактор, определяющий форму частицы. Первый фактор исключается путем умножения I на ϑ. Из наклона кривой, выражающей зависимость $\ln (I\vartheta)$ от ϑ^2, которая практически прямолинейна, определено значение радиуса инерции поперечного сечения частицы, равное 31 А. Дальнейшее исследование кривой показывает, что сечением частицы, повидимому, является прямоугольник с длинами сторон 48 и 96 А. Так как максим. размеры частиц значительно больше (РЖХим, 1955, 11431), то частицы представляют собой сильно вытянутые призмы. Проверка этого вывода путем сравнения эксперим. и теорет. значений абс. интенсивностей рассеяния показывает, что эксперим. значение «инварианта» кривой рассеяния, т. е. площади между кривой I (ϑ) и осями координат, составляет лишь 60% теоретич. Авторы объясняют это расхождение либо тем, что не весь шелк входит в состав частиц, либо набуханием частиц шелка, приводящим к уменьшению различия в электронных плотностях частиц и р-рителя, т. е. к уменьщению интенсивности рассеяния. Последнее объяснение подтверждается исследованием рассеяния рентгеновских лучей набухшим гелем шелка, которое приводит к меньшим поперечным размерам частиц, чем в случае ненабухшего геля. О. П.

19450. Фотополимеризация стирола, винилацетата и метилакрилата в жидкой фазе. Гусман (Fotopolimerizacion de estireno, acetato de vinilo y acrilato de metilo en fase liquida. Guzmán G. M.), An. Real soc. española, fís. y quím., 1955, **B51**, № 1, 69—84 (исп.; рез. англ.)

Исследована кинетика фотополимеризации стирола (I), винилацетата (II) и метилакрилата (III) в массе и в р-ре бензола (IV) (полимеризация I и II) и этилацетата (V) (полимеризация III) при 25—60° (сенсибилизатор — динитрил азодиизомасляной к-ты), а также кинетика термич. полимеризации I при 129 и 154°. Показано, что полимеризация I протекает с постоянной скоростью до глубины превращения 2—9% (в зависимости от т-ры, конц-ии инициатора и мономера), после чего наблюдается резкое уменьшение скорости р-ции. Отмечается, что в ряде случаев снижение скорости превышает величину, определяемую уменьшением конц-ии мономера в системе. Фотополимеризация II протекает с непрерывно возрастающей скоростью, причем это возрастание наблюдается как при полимеризации в присутствии заранее введенного в систему полимера, так и в его отсутствие. Исходя из полученных данных, рассчитано значение для константы передачи цепи через IV при 40° $k_п = 3{,}7$ *л/моль сек*. Кинетика фотополимеризации III определяется ур-нием $V = kI^{1/2} c^{1/2} M^{3/2}$ (V — скорость полимеризации, I — интенсивность света, c и M — конц-ии инициатора и мономера). Отношение $k_р / k_0^{1/2}$ ($л^{1/2}$ $моль^{-1/2}$ $сек^{-1/2}$) равно при 25° 0,485, при 43° 0,75 ($k_р$ и k_0 — константы скоростей р-цией роста и обрыва цепей); $k_п$ через V (*л/моль сек*) при 25° 36,2, при 43° 51; $E_п \approx 5$ *ккал/моль*. А. П.

19451. Полимеризация метилметакрилата под действием импульсов электронов высокой энергии. Маджури (Polymerization of methyl methacrylate by pulses of high-energy electrons. Majury T. G.), J. Polymer Sci., 1955, **15**, № 79, 297—304 (англ.; резюме франц., нем.)

Изучена полимеризация (П) метилметакрилата после воздействия на него импульсов электронов с энергией 3 *Мэв* в течение $\sim 1 \mu$ сек. После прекращения облучения П протекает с постепенно уменьшающейся скоростью. При уменьшении величины дозы от $1{,}5 \cdot 10^6$ до $1{,}5 \cdot 10^4$ *рентген* глубина П уменьшается (через 40 час. от 5,4 до 3,5%). При постоянной общей дозе $1{,}5 \cdot 10^5$ *рентген* уменьшение интенсивности облучения за счет увеличения числа импульсов, между которыми распределяется эта доза с 1 до 12, понижает скорость последующей П на $\sim 20\%$. Увеличение поверхности стеклянного реакционного сосуда приводит к снижению скорости р-ции. Облучение мономера в замороженном состоянии понижает скорость последующей П на 40%. Определяя вискозиметрически зависимость средней степени П (P) от времени t и используя зависимость $(1/P)_{t \to \infty} = k_п / k_р$ ($k_р$ и $k_п$ — константы скорости роста и передачи цепи), автор получил для $k_п / k_р$ величину, близкую к значениям, полученным при фотохим. и термич. П; отсюда следует, что в исследуемой р-ции участвуют свободные радикалы обычного типа. Нагревание мономера после облучения до 100° в течение 4 час. ведет к значительному замедлению П, что объясняется быстрым исчерпыванием предполагаемого инициатора при повышенной т-ре. Аналогичное облучение винилацетата, стирола и диэтиленгликоля не сопровождается последующей П этих мономеров. В. К.

19452. Влияние температуры полимеризации на строение совместных полимеров бутадиена со стиролом. Шейнкер А. П., Медведев С. С., Изв. АН СССР, сер. физ., 1954, **18**, № 6, 736—737

С целью изучения влияния т-ры полимеризации на конфигурацию цепей сополимеров бутадиена со стиролом исследовались ИК-спектры (в области 2—15 μ) этих сополимеров, полученных при различных т-рах (от —15 до +38°) в эмульсиях. Спектры исследовались в р-ре в CS_2. Кол-во стирольных звеньев, а также *транс*-1,4- и 1,2-конфигураций бутадиеновых звеньев определялось соответственно по оптич. плотности полос 700, 967 и 909 *см*$^{-1}$. Содержание *цис*-конфигураций бута-

диеновых звеньев определялось по разности. Уд. коэфф. поглощения для полосы 700 *см*$^{-1}$ определялся по спектру полистирола, для остальных полос коэфф. были взяты из литературных данных. При повышении т-ры полимеризации от 0° до 38° содержание *транс*-1,4-конфигураций снижается от 56 до 39%, а содержание 1,2-конфигураций и стирольных звеньев (соответственно 12 и 16%) не меняется (точность результатов $\pm$2,5%). При полимеризации в присутствии глицерина (в качестве антифриза) состав полимера не зависит от т-ры полимеризации в интервале от —15 до +20°, но в этом случае полимер содержит большее кол-во стирола (32%). Авторы считают, что наблюдавшаяся ими зависимость состава полимера от т-ры полимеризации слишком мала, чтобы целиком объяснить влияние т-ры полимеризации на свойства полимеров. О. П.

19453. **Кинетические константы для полимеризации стирола. Тобольский, Оффенбах** (Kinetic constants for styrene polymerization. Tobolsky A. V., Offenbach J.), J. Polymer Sci., 1955, **16**, № 82, 311—314 (англ.; резюме франц., нем.)

Исходя из литературных данных о кинетике полимеризации стирола и мол. весах образующихся полимеров, найдены выражения для констант $A' = (2k_{\text{од}} + k_{\text{ос}} / k_{\text{р}}^2$ и $c_1 = k_{\text{р}} / k_{\text{п}}$ в ур-нии $1/p = c_1 + A'V/M^2 + c_2V^2/BM$ (P—средняя степень полимеризации, V—скорость полимеризации, c_2— константа передачи через инициатор, $B = V/$[иниц], M—конц-ия мономера, $k_{\text{од}}$ и $k_{\text{ос}}$—константы скоростей р-ций обрыва в результате диспропорционирования и соединения радикалов, $k_{\text{р}}$ и k — константы скоростей р-ций роста и передачи цепи через мономер): $A' = 5{,}68 \cdot 10^{-6} \exp(12460/RT)$, $C_1 = 0{,}22 \exp(-5600/RT)$. В рассмотренных работах P рассчитывалось из вискозиметрич. данных по ур-нию $[\eta] = 4{,}61 \cdot 10^{-3} P^{0,73}$. А. П.

19454. **Комплексообразование и обратимость при совместной полимеризации. Уоллинг** (Complex formation and reversibility in copolymerization. Walling Cheves), J. Polymer Sci., 1955, **16**, № 82, 315—322 (англ.; рез. франц., нем.)

Показано, что кинетич. закономерности, найденные ранее (РЖХим, 1953, 1565) для совместной полимеризации стирола (**I**) и SO_2, могут быть объяснены не только предположением об образовании при р-ции комплекса **I** — SO_2 состава 1 : 1, но также и обратимостью р-ции присоединения SO_2 к полимерному радикалу при всех т-рах и обратимостью р-ции присоединения **I** к радикалу, оканчивающемуся на SO_2-группировку, при высоких т-рах. Рассчитано по данным указанной работы, что скорость присоединения SO_2 к радикалу, содержащему на конце подряд несколько «стирольных» единиц, по крайней мере в 100 раз выше скорости присоединения **I** к этому радикалу; энергия активации отщепления SO_2 от радикала равна 4—14 *ккал/моль*. Аналогичные представления могут быть применены, по мнению автора, и к совместной полимеризации этилена с CO. Присоединение CO в этой р-ции является, повидимому, обратимым процессом, так как содержание CO в полимере увеличивается при увеличении общего давления в системе. Высказано предположение, что обратимость р-ции роста цепи может иметь место и в случае некоторых других систем, напр. при совместной полимеризации высокореакционноспособных мономеров с малореакционноспособными (**I** — винилацетат) и в случае мономеров, полимеризующихся с низким тепловым эффектом (метилметакрилат). А. П.

19455. **Определение и химические превращения концевых групп в полистироле. Керн, Ахон, Шульц** (Nachweis und chemische Umsetzungen von Endgruppen in Polystyrolen. Kern W., Achon M. A., Schulz R.), Makromolek. Chem., 1955, **15**, № 2/3, 161—169 (нем.; рез. англ.)

Полимеризация стирола в р-ре C_6H_6 при 50° инициировалась системами: 1) перекись *п*-бромбензоила + бензоин + трибензоат Fe(3+), 2) *п*-бромнадбензойная к-та + бензоин + трибензоат Fe(3+). В этом случае в полимерную молекулу входит ~3,5 бромбензоатных эфирных групп (найдено из вискозиметрич. определения мол. веса и содержания Br, а также из содержания Cl при замене гидроксильных групп в омыленном полимере на 3,4-дихлорфенилизоцианатные). Во 2-ом случае полимер не содержит Br, но на 1 молекулу полимера приходится 2,4 гидроксильные группы (найдено из анализа Cl при замене гидроксильных групп на 3,4-дихлорфенилизоцианатные). В обоих случаях данные ИК-спектров хорошо согласуются с данными хим. анализа. Сделано заключение, что надкислоты в окислительно-восстановительном процессе дают гидроксильные радикалы, тогда как гидроперекиси — гидроксильные ионы. (См. также РЖХим, 1955, 51695). Р. М.

19456. **Передача цепи при полимеризации в растворе. II. Винилацетат. Капур, Джоши** (Chain transfer in solution polymerization II. Vinyl acetate. Kapur S. L., Joshi R. M.), J. Polymer Sci., 1954, **14**, № 77, 489—496 (англ.; резюме франц., нем.)

Определены мол. веса полимеров, образующихся при полимеризации винилацетата в различных р-рителях и рассчитаны значения величины $k_{\text{с}} = k_{\text{п}}/k_{\text{р}}$ ($k_{\text{р}}$ и $k_{\text{п}}$— константы скоростей р-ций роста и передачи цепи через р-ритель). Т-ра полимеризации 75°, инициатор — перекись бензоила. При расчетах использовано ур-ние для мол. весов полимеров, выведенное, исходя из предположения о том, что инициирование осуществляется при взаимодействии комплекса мономер — инициатор с молекулой мономера; мол. веса рассчитывались из вискозиметрич. данных по ур-нию $[\eta] = 7{,}02 \cdot 10^{-4} M^{0,62}$ (р-ритель — ацетон). Получены следующие значения для $k_{\text{с}} \cdot 10^5$: бензол 3,6, толуол 66, ксилол 166, изопропилбензол 356, хлорбензол 12,7, бромбензол 25,2, *о*-дихлорбензол 42, бензилхлорид 118, ацетон 42, метилэтилкетон 165, циклогексанон 670, *н*-амиловый спирт 56, *н*-амилацетат 87, *втор*-бутиловый спирт 95, при полимеризации в р-ре CCl_4 образуется темная жидкость. Мол. веса полимеров в отсутствие р-рителя ($S/M = 0$), найденные экстраполяцией данных, полученных при полимеризации в р-ре, зависят от природы р-рителя, что, по мнению авторов, связано или с ингибирующим действием р-рителя, или с влиянием р-рителя на скорость распада инициатора. Полученные результаты сопоставлены с имеющимися в литературе данными о скоростях передачи цепи через р-рители при полимеризации метилметакрилата (Basu S., Sen J. N., Palit S. R., Proc. Roy Soc., 1950, **A202**, 485) и стирола (см. предыдущее сообщение, РЖХим, 1955, 1933). Обсуждается также вопрос о связи между строением молекулы р-рителя и его активностью как передатчика цепи. А. П.

19457. **Дилатометрический метод исследования полимеризации в эмульсии. Юрженко Т. И., Пучин В. А.,** Завод. лаборатория, 1955, 21, № 2, 205—207

Предложены два варианта конструкции дилатометра для изучения кинетики эмульсионной полимеризации, один — для мономеров с высокой, другой — с низкой т-рой кипения. Путем применения магнитной мешалки и капиллярной градуированной трубки, пришлифованной к нижней части сосуда, достигается точное измерение контракции в процессе полимеризации и возможность фиксировать наличие индукционного периода. Приведены данные по применению разработанного ме-

XUM

тода для изучения кинетики полимеризации стирола. А. Л.

19458. Полимеризация диаллилфталата. Хейуорд (Polymerization of diallyl phthalate. Haward R. N.), J. Polymer Sci., 1954, **14**, № **78**, 535—545 (англ.; резюме франц., нем.)

Для вычисления вероятности р-ции внутримолекулярной сшивки при полимеризации диаллилфталата использована статистич. модель, основанная на допущении свободного вращения вокруг связей и возможности циклизации, если расстояние между атомом, несущим свободную валентность, и двойной связью не превышает 11 членов. Рассмотрен механизм р-ций, приводящих к образованию 10- и 12-членных колец, и возможные типы результирующих структур. Теоретич. вычисления согласуются с эксперим. данными (РЖХим, 1954, 28828) по насыщенности полимеров. О. И.

19459. Исследование полимеризации. VIII. Реакции ангидридов N-карбокси-α-аминокислот, инициированные катионами металлов. Баллард, Бамфорд, Уэймут (Studies in polymerization. VIII. Reactions of N-carboxy-α-amino acid anhydrides initiated by metal cations. Ballard D. G. H., Bamford C. H., Weymouth F. J.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A227**, № 1169, 155—183 (англ.)

Более подробное изложение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1955, 45674). Сообщение VII см. РЖХим, 1955, 28711. А. П.

19460. Некоторые сополимеры винилового спирта и акрилонитрила. Сённерскуг (Some copolymers of vinyl alcohol-acrylonitrile. Sönnerskog Sven), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 2, 263—267 (англ.)

Сополимеры винилового спирта и акрилонитрила получены путем селективного гидролиза ацетильных групп в эмульсиях соответствующих соединений винилацетата и акрилонитрила в присутствии избытка NH_3 при т-ре 65—70°. Присутствие акрилонитрильных групп в цепях поливинилового спирта не приводит к увеличению молярной кохезии и способности к образованию волокон. Автор объясняет это тем, что небольшие отличия в пространстве, занимаемом гидроксильными и нитрильными группами, не нарушают условий кристаллизации при той высокой степени ориентации, которая имеет место при прядении. Р-ры гидролированных сополимеров в диметилформамиде смешиваются во всех отношениях с р-рами чистого полиакрилонитрила в том же р-ре. Приготовленные из этих р-ров двухкомпонентные волокна отличаются от волокон из чистого полиакрилонитрила, полученных в идентичных условиях прядения, меньшим предельным сопротивлением и более высоким удлинением при разрыве. Автор объясняет это тем, что сочетание структурных элементов сополимера и полиакрилонитрила затрудняет и замедляет кристаллизацию: сополимер действует как «разбавитель». Отсюда и повышенная способность двухкомпонентного волокна к взаимодействию с диспергированными (ацетатными) и кислотными красителями. С. Г.

19461. Раскрытие кольца в полимерных лактамах. Коникс, Смете (Ring opening in lactam polymers. Conix André, Smets G.), J. Polymer Sci., 1955, **15**, № 79, 221—229 (англ.; резюме франц., нем.)

Исследовано влияние заместителя при N на прочность амидной связи в замещенных низкомолекулярных и полимерных лактамах. С этой целью кондуктометрически измерена скорость щел. гидролиза поливинилпирролидона (I), сополимера акриловой к-ты и метиленбутиролактама (II), сополимера винилпирролидона с малеиновой к-той (III) и их низкомолекулярных структурных аналогов; N-изопропил-γ-валеролактама (IV), бутиролактама (V) и пирролидон-N-уксусной к-ты (VI) в 1 н. р-ре NaOH в интервале т-р 50—140°. Получены следующие энергии активации в *ккал/моль* (первая цифра) и lg*PZ*: I 25,11,7; II 15,5, 5,7; III 16, 6,3; IV 27, 12,3; V 19, 10,3; VI 17,0, 7,3. Большее значение энергии активации гидролиза IV по сравнению с V объясняется повышенной электронной плотностью у N за счет алкильной группы, и, следовательно, большей устойчивостью амидной связи по отношению к нуклеофильной атаке гидроксильным ионом карбонильного атома углерода. Карбоксильная группа, наоборот, снижает электронную плотность у N, облегчая нуклеофильную атаку карбоксильной группы гидроксильным ионом и уменьшая тем самым значение энергии активации. Аналогичный эффект заместителей наблюдается в полимерных лактамах. Лактамы, содержащие карбоксильную группу вблизи кольца, имеют более низкое значение предэкспоненциального члена, чем лактамы незамещенные или с алкильным заместителем. Однако этот эффект компенсируется снижением энергии активации. И. Т.

19462. Полифенил. Эдуардс, Голдфингер (Polyphenyl. Edwards Gerald A., Goldfinger George), J. Polymer Sci., 1955, **16**, № 82, 589—597 (англ.; резюме франц., нем.)

Описаны получение и свойства полифенила (I), полученного ранее (Busch H. и др., J. prakt. Chem., 1936, **146**, 1; Gillam A. E., Hey D. H., J. Chem. Soc., 1939, 1170). I получен конденсацией *п*-дихлорбензола при помощи сплава Na с K (2 : 1) в р-ре диоксана по р-ции Вюрца—Фиттига. Выход продукта, растворимого в бензоле, достигает 70% от теории. I, осажденный из бензольного р-ра метанолом, представляет собой коричневый порошок, не плавящийся при нагревании до 550°, растворимый в пиридине (II), хлороформе, ароматич. углеводородах и жидкой камфоре (III) и не растворимый в алифатич. углеводородах. Мол. вес, определенный криоскопич. методом в р-ре C_6H_6, II, III и толуола, равен 2700—2800, анализ на содержание Cl дал значение 5 атомов Cl на молекулу, следовательно, степень полимеризации равна 34. УФ-спектр поглощения имеет максимум при 3000 A, положение которого указывает на хиноидную структуру I. Рентгенограммы I имеют вид диффузных колец, характерных для аморфных тел, однако наличие двойного лучепреломления некоторых образцов I свидетельствует о наличии ориентации. В сильно разб. р-рах зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ от конц-ии *c* проходит через максимум и достигает постоянного значения при $c \sim 1$ *г* на 100 *мл*. При данной *c* значение $\eta_{уд}/c$ уменьшается с увеличением скорости сдвига, причем этот эффект особенно велик в области максимума. Указанные аномалии концентрационной зависимости $\eta_{уд}/c$ авторы объясняют сильной тенденцией молекул I ориентироваться параллельно направлению течения при высоких скоростях сдвига и высоких значениях *c*, что ведет к падению вязкости. При малых значениях *c* сказывается влияние броуновского движения, направленного против сдвиговых сил, благодаря чему концентрационная зависимость $\eta_{уд}/c$ проходит через максимум. Повышение т-ры увеличивает интенсивность броуновского движения, что ведет к сдвигу максимума в область более высоких значений *c*. И. Т.

19463. Поликонденсация *п*-аминофенилалкиловых кислот. Колонж, Фише (Essais sur la polyamidification de quelques *p*-aminophénylalcanoïques. Colonge Jean, Fichet Édouard), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 3, 412—419 (франц.)

Синтезировны *п*-аминофенилалкиловые к-ты и показано, что многие из них при нагревании в среде инертного газа превращаются в полиамиды с высокими т-рами плавления, слабо растворимые в обычных р-рителях;

XUM

изучена кинетина р-ций поликонденсации. Аминокислоты типа $H_2NC_6H_4RCOOH$ получают восстановлением нитрокислот $O_2NH_6H_4RCOOH$, синтезированных в свою очередь нитрованием к-т типа C_6H_5RCOOH. Для восстановления нитрокислоты ее растворяют (0,05 моля) в смеси 100 *мл* воды и 50 *мл* водн. NH_3 и пропускают H_2S. После отгонки NH_3 и H_2S жидкость фильтруют, пропускают через активированный уголь, осаждают аминокислоту уксусной к-той, промывают водой, сушат в вакууме и перекристаллизовывают из CH_3OH. Были синтезированы следующие пара-замещ. к-ты (перечисляются к-та, выход в %, т. пл. в °C): $NO_2C_6H_4(CH_2)_2COOH$, 46, 164 (из CH_3OH); $NO_2C_6H_4CH_2CH(CH_3)COOH$, 46, 123 (из CH_3OH); $NO_2C_6H_4CH(CH_3)CH_2COOH$, 44, 165 (из CH_3OH); $NO_2C_6H_4(CH_2)_3COOH$, 23,5, 92 (из CH_3OH); $NO_2C_6H_4CH(CH_3)CH(CH)_3COOH$, 33, 191 (из CH_3OH); $NO_2C_6H_4C(CH_3)_2CH_2COOH$, 48, 175 (из CH_3OH); $NO_2C_6H_4CH(CH_3)(CH_2)_2COOH$, 48, 125 (из CH_3OH); $NO_2C_6H_4(CH_2)_4COOH$, 31, 85 (из CH_3OH); $NO_2C_6H_4(CH_2)_2CH(CH_3)COOH$, —, 51; *п*-$(NO_2C_6H_4)C_6H_4COOH$, 43, 338, 340; *п*-$(NO_2C_6H_4CH_2)C_6H_4COOH$, 34, 225 (из CH_3OH); $H_2NC_6H_4(CH_2)_2COOH$ (**I**), 77, 132 (из CH_3OH); $H_2NC_6H_4(CH_2)_3COOH$ (**II**), 81, 130 (из сп.); $H_2NC_6H_4(CH_2)_4COOH$ (**III**), 92, 112 (из CH_3OH); $H_2NC_6H_4CH(CH_3)(CH_2)_2COOH$ (**IV**), 92, 129 (из CH_3OH); $H_2NC_6H_4CH_2CH(CH_3)COOH$ (**V**), 82, 130; $H_2NC_6H_4(CH_2)_2CH(CH_3)COOH$ (**VI**), 92, 113 (из CH_3OH); $H_2NC_6H_4CH(CH_3)CH_2COOH$, 88, 167, (из CH_3OH), $H_2NC_6H_4CH(CH_3)CH(CH_3)COOH$, 17, 98 (из CH_3OH); $H_2NC_6H_4C(CH_3)_2CH_2COOH$, 92, 135 (из CH_3OH); *п*-$(H_2NC_6H_4)C_6H_4COOH$, 80, 243—246 (из сп.); (*п*-$H_2NC_6H_4CH_2)C_6H_4COOH$, 91, 228 (из CH_3OH); а также $H_2NC_6H_4COOH$ и $H_2NC_6H_4CH_2COOH$. Поликонденсацию проводят нагреванием аминокислоты в среде чистого N_2 при 145—260° в течение 1—6,5 часа. При нагревании **I** — **VI** они вначале плавятся, а затем образуют твердые продукты поликонденсации; декарбоксилирования не происходит. Полиамиды, полученные из **II**—**VI**, имеют т-ры размягчения и плавления: **II** 300° и 330°, **III** 300° и 335°, **IV** 140° и 190°, **V** 290° и 315°, **VI** 230° и 260°. Большая часть полиамидов — белые непрозрачные рыхлые в-ва. Приведена растворимость полиамидов в феноле, бензиловом спирте, нитробензоле и других р-рителях. Изучение кинетики р-ций поликонденсации **I** — **IV** показало, что это р-ции 2-го порядка. Приведены константы скорости; энергии активации равны 16,5—18,7 *ккал/моль*. Промышленное значение полученных полиамидов невелико. Г. М.

19464. Изучение поликонденсации амино-11-окси-10-ундекановой кислоты. Шампетье, Депа (Etude de la polycondensation de l'amino-11-hydroxy-10 undécanoique. Champetier Georges, Despas Jean), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 3, 431—437 (франц.)

В процессе поликонденсации амино-11-окси-10-ундекановой к-ты (в токе N_2 при т-ре от 202 до 261°) образующиеся полиамидные цепи очень быстро (уже через 30 мин.) начинают соединяться поперечными связями, причем возникновение сетчатой структуры происходит тем быстрее, чем выше т-ра поликонденсации. При исследовании кинетики процесса определением (при помощи термовесов) кол-ва воды, образовавшейся помимо воды, получающейся в результате образования полиамидных цепей, установлено, что поперечные связи образуются в результате р-ции между боковыми вторичными спиртовыми группами одной цепи и атомами H амидных групп соседней цепи. При замещении этих весьма реакционноспособных атомов H поперечные связи возникают за счет р-ции между двумя гидроксильными группами соседних цепей с образованием эфирных мостиков, но значительно медленнее. Замещ. оксиаминокислоты этого типа получены действием монометиламина, моноэтаноламина и пиперазина на бром-11-окси-10-ундекановую или на эпокси-10,11-ундекановую к-ту. 4 *г* эпокси-10,11-ундекановой к-ты растворяют в 10 *г* 30%-ного водн. р-ра CH_3NH_2; после перемешивания в течение 4 суток осаждают ацетоном метиламино-11-окси-10-ундекановую к-ту, выход 60%, т. пл. 170° (из воды). Эту к-ту подвергают поликонденсации в токе N_2 при 212°; через 2 часа получают продукт, нерастворимый в *м*-крезоле. И. Р.

19465. Синтез поли-*п*-тиолстирола — окислительно-восстановительного полимера. Овербергер, Лебовиц (The synthesis of poly-*p*-thiolstyrene, an oxidation reduction polymer. Overberger C. G., Lebovits Alexander), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 13, 3675—3676 (англ.)

Описан синтез чистого поли-*п*-тиолстирола (**I**). Диазотированием *п*-аминоацетофенона, взаимодействием диазосоединения с этилксантатом K, восстановлением продукта р-ции $NaBH_4$ в спирт. р-ре и последующим омылением полученного в-ва синтезирован *п*-тиол-α-метилбензиловый спирт, выход 63%, т. пл. 44,8—46,2°, $n_D^{25,4}$ 1,5880, $d_4^{25,5}$ 1,1408; диацетат (**II**), выход 90%, $n_D^{25,5}$ 1,5422, $d_4^{25,5}$ 1,1460; **II** превращен пропусканием через трубку при 450° в *п*-винилфенилтиоацетат, выход 48%, $n_D^{25,5}$ 1,5992, $d_4^{25,5}$ 1,0953, который полимеризован в C_6H_6 в присутствии 2,2-*азо*-ди-изобутиронитрила в поли-*п*-винилфенилтиоацетат [η] 0,305 (в бзл.)]. Полимер низкого мол. веса [η] 0,124, омылен в **I** [η] 0,090, постепенным добавлением его бензольного р-ра к кипящему спирт. р-ру основания. Д. В.

19466. Степень полимеризации целлюлозы из бальзамической пихты. Снайдер, Таймелл (The degree of polymerization of the cellulose component of balsam fir. Snyder J. L., Timell T. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 19, 5003 (англ.)

Для прямого определения степени полимеризации (СП) целлюлозы в древесине бальзамич. пихты древесная мука подвергалась нитрованию нитрующей смесью из HNO_3, H_3PO_4 и P_2O_5 при 17°. Нитроцеллюлоза промывалась CH_3OH и высаживалась из р-ра в $(CH_3)_2O$. В различных образцах древесины СП целлюлозы, вычисленная по ф-ле СП-80 [η], колеблется от 2900 до 3350. Увеличение времени нитрования не снижает СП целлюлозы. Содержание целлюлозы в древесине оказалось равным 48%. Такие же значения СП целлюлозы были получены методом седиментации-диффузии. Эти значения СП целлюлозы в древесине значительно меньше величин СП целлюлозы в природных волокнах хлопка, рами или льна (СП от 5000 до 6000). А. П.

19467 Д. Полимеризация в блоке метилового эфира метакриловой кислоты и изучение α-замещенных производных метансульфиновой кислоты. Нюблинг (Blockpolymerisation von Methacrylsäuremethylester und Beiträge zur Kenntnis α-substituierter Methansulfinsäurederivate. Nübling Wolfgang. Diss., Techn. H., Stuttgart, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 15, 1082 (нем.)

19468 Д. Исследования для распознавания и количественного определения фаликаина и продуктов его расщепления. Раудонат (Untersuchungen zur Kennzeichnung und quantitativen Bestimmung des Falicains und seiner Spaltprodukte. Raudonat H.-W., Diss., Techn. H., 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 15, 1083 (нем.)

См. также: Кинетика и механизм полимеризации 20662, 20674, 20761, 20938. Синтезы высокомол. в-в 20769, 20772, 20776, 20783, 20789, 20791, 20793, 20794, 20799, 20800, 20802—20805, 20808—20810, 20813—20816, 20845, 20861, 20989, 20990, 21015

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

19469. Задачи аналитической химии. Крюгер (Aufgaben der analytischen Chemie. Krüger R.), Chem. Labor. und Betrieb., 1955, **6**, № 7, 375—376, 378, 380, 382, 384 (нем.)

Излагаются задачи и состояние аналитич. контроля производства. Г. К.

19470. Контроль погрешностей при химических анализах на металлургических и сталелитейных заводах. Сато, Ёсикава, Окумура (製鐵所に於ける分析誤差管理に就いて. 佐藤武彦, 吉川貞治, 奥村愼夫), 鐵と鋼, Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1954, 40, № 7, 691—700 (япон.; резюме англ.)

Для выявления источников погрешностей при применении физ. и хим. методов анализа продуктов металлургич. и сталелитейных заводов рекомендуется периодически производить анализ стандартных образцов. Полученные результаты обрабатывают статистически и табулируют. Этот метод способствует устранению источников погрешностей и выявляет квалификацию отдельных работников. Т. Л.

19471. Дифференциальный термический анализ неорганических соединений. Нитраты и перхлораты групп щелочных и щелочноземельных элементов и их подгрупп. Гордон, Кемпбелл (Differential thermal analysis of inorganic compounds. Nitrates and perchlorates of the alkali and alkaline earth groups and their subgroups. Gordon Saul, Campbell Clement), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1102—1109 (англ.)

Методом дифференциального термич. анализа (20—800°) изучены окислители: NH_4NO_3, $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3, $RbNO_3$, $CsNO_3$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $AgNO_3$, $Be(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $HgNO_3 \cdot H_2O$, $Hg(NO_3)_2 \cdot {}^1/_2H_2O$, NH_4ClO_4, $LiClO_4 \cdot 3H_2O$, $NaClO_4$, $KClO_4$, $RbClO_4$, $CsClO_4$, $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Воспроизводимость результатов достигнута применением стандартных условий (аппаратура, величина и измельчение образцов). Скорость нагревания составляла 15 град/мин. И. Н.

19472. Изучение реактива Несслера. Часть I. Саркар, Гхош (Studies on Nessler's reagent. Part I. Sarkar Pulin Bihari, Ghosh Nripendra Nath), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 2, 195—199 (англ.; резюме франц., нем.)

Различными физ.-хим. методами было установлено существование в водн. р-ре реактива Несслера (щел. р-р, содержащий 1 моль HgJ_2 на 2 моля KJ) иона $[HgJ_4]^{2-}$ (Gallais F., C. r. Acad. sci., 1932, **195**, 875). Характерную р-цию с аммиаком, повидимому, дает промежуточное соединение этого иона с гидроокисями щел. металлов. Для выяснения природы и строения указанного промежуточного продукта предположено, что р-ция его образования идет по одному из следующих путей: $[HgJ_4]^{2-} + m\,OH^- \rightleftarrows [Hg^{(OH)_m}_{J_{4-n}}]^{-(m-n+2)} + nJ^-$ (1);

$[2HgJ_4]^{2-} + m\,OH^- \rightleftarrows [Hg_2{}^{(OH)_m}_{J_{(8-n)}}]^{-(m-n+4)} + nJ^-$ (2).

В присутствии большого избытка щелочи константа кажущегося равновесия (для р-ции (1)) $K' = [J/n]\,[J]^n / [A - J/n]$ или $p(A - J/n) = (n + 1)\,pJ + \lg nk'$, где $[A]$ — начальная конц-ия $[HgJ_4]^{2-}$, а $[J]$—конц-ия J^-. Значения pJ вычисляли по э. д. с. $[E]$ концентрационного иодидно-гипоиодитного элемента, так как $E = 0{,}03 \lg (J_0/J)$ (при 30°). В одну ячейку помещали 50 *мл* 0,01—0,08 *M* р-ра $[HgJ_4]^{2-}$ в р-ре KOH, в другую 50 *мл* 0,1 *M* KJ в р-ре KOH той же конц-ии и в обе — по 1 *мл* р-ра J_2 (0,01 *M* р-р в водн. диоксане). Независимо от конц-ии KOH ионную силу р-ра устанавливали на уровне 2,8 добавлением р-ра KNO_3. Принимая n равным 1—3 (для р-ции (1)) или 1—7 (для р-ции (2)), вычерчивали графики зависимости $p[A - (J/n)]$ от pJ и $p[A - (2J/n)]$ от pJ. Наклон прямых совпадал с соответствующим теоретич. значением только при $n = 2$ (в ур-нии (1)). Константа равновесия $K = K' / [B]^m$, где $[B]$ — конц-ия KOH. Значение m вычисляют из соотношений $K_1' / [B_1]^m = K'_2 / [B_2]^m = K'_3 / [B_3]^m$. При $[B]$, равной 1,63; 0,84 и 0,43 *M*, при $n = 2$ pK' равен соответственно 2,86; 3,40 и 4,01. Отсюда найдено среднее значение m, равное 1,98 или ~ 2, и константа равновесия K р-ции $[HgJ_4]^{2-} + 2\,OH^- \rightleftarrows [Hg^{(OH)_2}_{J_2}]^{2-} + 2J^-$, равная $10^{-3,26}$. Л. Х.

19473. Образование растворимых комплексов с алифатическими тиолами и их возможные аналитические применения. I. Тиогликолевая кислота и альфа-тиоглицерин. Бускаронс, Касассас (Formación de complejos solubles por tioles alifáticos y sus posibles aphicaciones analíticas. I. Acido tioglicólico y alfa-tioglicerina. Buscaróns F., Casassas E.), An. Real. soc. española fís. y quím., 1955, **B51**, № 5, 331—340 (исп.; резюме англ.)

Изучены р-ции ряда катионов с α-тиоглицерином (I) и тиогликолевой к-той (II) и их влияние на осаждение сульфидов и гидроокисей. I образует с Ag^+ в кислой среде осадок, растворяющийся в избытке реактива с яркожелтой окраской (чувствительность 1 : 2,5·10⁶). В аммиачной среде I дает с UO_2^{2+} розовато-оранжевую окраску (чувствительность 1:5·10⁴), с Co^{2+}— изумрудно-зеленую, быстро переходящую в яркокрасную (чувствительность 1 : 10⁵), и с Ni^{2+} красно-коричневую окраску (чувствительность 1 : 10⁶). Присутствие I или II препятствует осаждению сульфидов и гидроокисей ряда катионов (образующих тиосоли и некоторых элементов III группы), что можно использовать для отделения Zn, Ni и Co от Mn (осаждая последний в форме сульфида в присутствии I), Sn от As и Sb (осаждая последние H_2S в присутствии II), Fe от Al и Ti (осаждая последние NH_4OH в присутствии I). Б. А.

19474. О растворимости геля кремнекислоты. Занько А. А., Сердюкова О. К., Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1955, 1, № 1, 96—100

Изучена растворимость геля кремнекислоты, полученного при коагуляции р-рами лиофобных коллоидов. В системе гель кремневой к-ты — р-ритель существует равновесие, характеризующееся определенным значением конц-ии колориметрируемой кремневой к-ты. Поведение геля кремнекислоты напоминает поведение кристаллич. труднорастворимого в-ва, склонного давать пересыщ. р-ры. Кол-во формы кремнекислоты наиболее простого строения, определяемой колориметрич. путем, не зависит от относительных кол-в формы кремнекислоты, способной коагулировать, и формы, не определяемой колориметрически и не поддающейся коагуляции. Кол-во формы кремнекислоты наиболее простого строения определяется естественной растворимостью геля кремнекислоты в данном р-рителе. Эти результаты необходимо учитывать при выполнении колориметрич. определений кремнекислоты и кремния в различных объектах. Навески определяемого в-ва и объем р-рителя должны быть подобраны так, чтобы во время подготовки пробы (растворения) конц-ия кремнекислоты была бы не более 2 *ммоль/л* при комнатной т-ре. Рас-

XUM

хождения и затруднения, имеющиеся при всех известных вариантах весового определения кремнекислоты, вызваны в значительной мере тем, что гель, полученный в различных условиях дегидратации и последующей коагуляции, имеет в каждом отдельном случае различное состояние поверхности. От этого, в свою очередь, зависят скорости фильтрования и промывания, определяющие кол-ва кремнекислоты, которые успевают перейти в р-р вследствие ее растворимости. В. С.

19475. О потенциометрическом изучении тартратных комплексов алюминия. Кэдарну, Оничну (Contribuţii la studiul potenţiometric al complecşilor aluminotartrici. Cădariu I., Oniciu L.), Studii şi cercetări ştiin. Acad. R. P. R., Fil. Cluj., 1954, ser. 1, 5, № 3—4, 95—113 (рум.; резюме русс., франц.)

Проверены косвенные объемные методы определения Al, основанные на алкалиметрич. титровании аниона в присутствии тартрата. Потенциометрич. методом установлено, что образование тартратного комплекса Al происходит не только в щел. среде, но и в отчетливо кислой. Этим объясняется первоначальное увеличение кислотности квасцов при добавлении тартратов. Р-ция образования комплекса характеризуется константой равновесия, равной $\sim 7{,}2 \cdot 10^{-5}$. Состав комплекса отвечает соотношению Al : тартрат = 2 : 1. Для осаждения $Al(OH)_3$ необходим избыток тартрата (1,4 *моль/л*). При потенциометрич. титровании р-ра квасцов в присутствии тартрата кривая титрования не дает перегибов. В присутствии индикатора отчетливого перехода окраски р-ра не наблюдается, вследствие чего алкалиметрич. титрование аниона невозможно. Т. Л.

19476. Применение меченого фосфата в химическом анализе. Тананаев И. В., Ефремова А. М. В сб.: Применение меченых атомов в аналит. химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, 5—12

Метод определения Al, In, La, Ce и Zr с помощью P^{32} основан на их осаждении в форме фосфатов и определении активности осадков. Для определения Al в Mg-сплавах к навеске сплава 0,1 *г* добавляют 5 *мл* воды и по каплям конц. HCl до растворения. Р-р переносят в центрифужную пробирку емк. 10 *мл*, споласкивают стенки стакана 2—3 порциями воды (по 1 *мл*), прибавляют 0,5 *г* NH_4Cl, нагревают в кипящей воде, нейтрализуют NH_4OH (1 : 1) по метиловому красному и нагревают еще 5 мин. Через 10 мин. центрифугируют, сливают р-р, содержащий Mg, осадок промывают 2%-ным р-ром NH_4NO_3 и растворяют при нагревании в 1—2 каплях HCl (1 : 1). К р-ру добавляют 1 *мл* воды, 2 *мл* 40%-ного р-ра CH_3COONH_4 или CH_3COONa и 1—1,5 *мл* 4%-ного р-ра $K_4[Fe(CN)_6]$ и перемешивают. Через 30 мин. осадок центрифугируют и промывают 3 *мл* 1%-ного р-ра KNO_3, к которому добавлена 1 капля р-ра $K_4[Fe(CN)_6]$. К р-ру (+промывная жидкость) в центрифужной пробирке добавляют 3—5 *мл* р-ра $(NH_4)_2HPO_4$ или Na_2HPO_4 (0,002 *г/мл* P), в который введен меченый фосфат в кол-ве, обеспечивающем при осаждении 0,1 *мг* Al активность осадка $\sim$10 000 имп/мин, и нагревают до кипения. Через 10—15 мин. осадок $AlPO_4$ центрифугируют, трижды промывают 3%-ным р-ром NH_4NO_3 и растворяют в 1—2 каплях HNO_3. Р-р переносят на фильтр, служащий мишенью (при одновременном подсушивании), и определяют активность. Соотношение между кол-вом активного и неактивного P устанавливают каждый раз параллельно с определением Al. При 0,01% Al расхождение результатов 0,009—0,01%. При анализе сплавов типа «электрон» 0,1 *г* сплава растворяют в колбе емк. 100 *мл* и отбирают 2—3 *мл* р-ра. В сплаве, содержащем 5% Fe, 13% Zn, 0,4% Mn и 1,57% Al, найдено 1,5% Al. Аналогичный метод применим для определения In в присутствии Al, Fe, Mg, Ca, Mn, Zn, Cd, Cu, Tl и Ga. Al, Fe, Ca, Mg и Mn предварительно осаждают добавлением NaF (0,07—0,1 *г* NaF на 7—8 *мл* р-ра). Фосфаты Cd, Zn и Cu отделяют растворением в NH_4OH; Ga удерживают в р-ре добавлением 3 *мл* насыщ. р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$, фосфат Tl(3+) растворим в избытке фосфата Na. Удовлетворительные результаты получены при определении La и Ce (0,03—0,3 *мг*) и Zr (0,1—0,5 *мг*). Zr осаждают в виде $Zr(HPO_4)_2$ из р-ров, содержащих H_2SO_4. Не мешают элементы, не осаждающиеся в кислой среде. Н. Ч.

19477. Химический дробный микро- и полумикроанализ. (Сообщение 1). Тришин Ф. И., Тр. Одесск. технол. ин-та им. И. В. Сталина, 1954, 6, 33—39

Описаны дробные р-ции открытия ряда ионов в р-ре, содержащем катионы всех пяти аналитич. групп. Открытие Hg^{2+}. К 1 *мл* насыщ. р-ра $K_4P_2O_7$ приливают по каплям испытуемый р-р, после перемешивания к прозрачному р-ру приливают 2—3 капли р-ра дифенилкарбазона или дифенилкарбазида и CH_3COONa до появления характерного синего окрашивания р-ра или осадка. Мешают Sn^{2+}, As^{3+} и Sb^{3+}. Последние два элемента при окислении их не мешают. Открытие Cr^{3+}. К 5—6 каплям испытуемого р-ра приливают 1—2 капли насыщ. р-ра Na_2SO_4, смесь хорошо встряхивают и центрифугируют. К центрифугату приливают NaOH до явно щел. р-ции, затем H_2O_2 для окисления Cr(3+), избыток H_2O_2 разрушают кипячением. Часть полученного р-ра отбирают маленькой пипеткой в маленькую пробирку, приливают осторожно избыток H_2SO_4 и сюда же добавляют 1—2 капли дифенилкарбазида. В присутствии ионов $Cr_2O_7^{2-}$ р-р становится краснофиолетовым. Открытие Mn^{2+}. 1). К 2—3 каплям испытуемого р-ра прибавляют избыток щелочи, избыток бромной воды и 1—2 капли р-ра $CuSO_4$. Смесь в пробирке хорошо встряхивают, кипятят 1—2 мин., дают постоять несколько мин. Присутствие Mn обнаруживают по фиолетовому окрашиванию р-ра над осадком. При выполнении р-ции надо брать мало испытуемого р-ра, избыток бромной воды и NaOH. 2) К 1 *мл* смеси всех катионов приливают избыток Na_2OH и несколько капель 3%-ного р-ра H_2O_2. Смесь кипятят 1—2 мин., осадок центрифугируют и промывают несколько раз водой. Часть промытого осадка переносят стеклянной палочкой в пробирку, добавляют немного PbO_2 и 5—6 капель 2 н. HNO_3 или H_2SO_4, кипятят осторожно, дают отстояться. Фиолетово-красное окрашивание р-ра указывает на присутствие Mn. Открытие NH^+_4. На нижнее предметное стекло газовой камеры помещают каплю анализируемого р-ра и 1 каплю NaOH. На верхнее предметное стекло газовой камеры помещают каплю K_2HgJ_4 или $Hg(NO_3)_2$ или полоску влажной лакмусовой бумаги. В присутствии NH_4^+ наступают характерные изменения. Открытие K^+. К 5—6 каплям исследуемого р-ра прибавляют Na_2CO_3, осадок центрифугируют, каплю центрифугата осторожно выпаривают на предметном стекле, а остаток смачивают 1 каплей р-ра $Na_2CuPb(NO_2)_6$. В присутствии K^+ под микроскопом видны черные кубики. Мешает NH_4^+. Открытие Na^+. Из 5—6 капель анализируемого р-ра осаждают мешающие ионы избытком р-ра K_2CO_3, нагревают на бане 1—2 мин., осадок центрифугируют. На предметное стекло помещают маленькую каплю центрифугата и выпаривают, остаток смачивают каплей $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$. В присутствии Na^+ образуются желтоватые кристаллы, которые рассматривают под микроскопом. Осадок хорошо растворим в минер. к-тах, легко разлагается в присутствии щелочей, заметно растворим в чистой воде. В. С.

19478. Титрование разбавленных кислот и оснований в акрилонитриле. Оуэнс, Мот (Nonaqueous titration of dilute acids and bases in acrylonitrile. Owens M. L., Jr, Maute Robert L.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 7, 1177—1178 (англ.)

К 25 *мл* акрилонитрила (I), содержащего органич. к-ту, приливают 6 капель индикатора (100 *мг* бромтимолового синего в 100 *мл* х. ч. CH_3OH нейтрализуют 0,01 н. NaOH), титруют 0,02 н. р-ром NaOH в CH_3OH, свободным от CO_2, до появления синей окраски. Органич. основания определяют аналогично, но титруют до зеленой окраски 0,02 н. $HClO_4$ (1,70 *мл* 72%-ной $HClO_4$ в 1 *л* диоксана; титр устанавливают потенциометрически р-ром бифталата калия в диоксане). В случае слабых органич. оснований к их р-ру в 25 *мл* I добавляют 25 *мл* лед. CH_3COOH, 4 капли 0,1%-ного р-ра кристаллвиолета в CH_3COOH и титруют 0,02 н. р-ром $HClO_4$ в диоксане до зеленой окраски. При потенциометрич. определении к-т и сильных оснований к 50 *мл* смеси равных объемов этиленгликоля и изопропилового спирта с определенным pH добавляют при перемешивании 25 *мл* I, фиксируют сдвиг pH и добавляют титрованный р-р к-ты или основания до установления исходного pH. При титровании более слабых оснований, чем холин, в качестве р-рителя используют CH_3COOH и титруют р-ром $HClO_4$ в CH_3COOH или диоксане, а конечную точку находят графич. путем. CO_2 (из атмосферы) не мешает определению. А. З.

19479. О применении флуоресцентных индикаторов. Дангль (Über die Verwendung von Fluoreszenz-Indikatoren. Dangl F.), Prakt. Chem., 1955, 6, № 9, 249 (нем.)

Интенсивность и цвет флуоресценции водн. р-ров некоторых в-в, освещенных УФ-светом, зависит от pH. На применении этих в-в, называемых флуоресцентными индикаторами, основано флуоресцентное титрование. В качестве индикаторов в литературе описаны нижеперечисленные в-ва, интервалы перехода которых указаны в скобках: бензофлавин (0,3—1,7), эозин желтый G (0,0—3,0), эозин (2,5—4,5), 4-этоксиакридон (1,2—3,2), β-нафтиламин (2,8—4,4), салициловая к-та (3,0—3,5), α-нафтиламин (3,4—4,8), флоксин (3,4—5,0), хиновая к-та (4,0—5,0), дихлорфлуоресцеин (4,0—6,0), эритрозин (4,0—4,5), флуоресцеин (4,0—4,5), β-метилэскулетин (4,0—6,2), 3,6-диоксинитрил фталевой к-ты (5,8—8,2), хинин (5,9—6,1), хромотроповая к-та (6,0—7,0), бриллиантовый диазожелтый (6,5—7,5), оксихинолинат магния (7,0—7,2), кумаровая к-та (7,2—9,0), акридиновый оранжевый (8,4—10,4), эозин BN (10,5—14,0), α-нафтионовая к-та (12—13). Индикаторы пригодны для титрования фруктовых соков, темного уксуса и других окрашенных в-в. Н. П.

19480. О возможности применения стеклянных электродов с натриевой функцией при анализе вод. Крюков П. А., Шульц М. М., Горемыкин В. Э., Гидрохим. материалы, 1955, 24, 23—27

Изучалась возможность определения конц-ии ионов Na^+ с помощью спец. стеклянных электродов. Установлено, что стекла определенного состава обладают строгой натриевой функцией не только в щел., но и в умеренно кислой области. Посторонние катионы в конц-иях, превышающих до известного предела конц-ию ионов Na^+, не влияют на потенциал стеклянного электрода. Анионы Cl^-, SO_4^{2-}, OH^- не оказывают специфич. влияния на потенциал стеклянного Na-электрода. Приведен состав стекол, пригодных для изготовления электродов с натриевой функцией. Электроды калибруют по р-рам NaCl известной конц-ии. Электроды с натриевой функцией более воспроизводимы, чем электроды с водородной функцией. Потенциал электродов изменяется незначительно во времени. Значения диффузионного потенциала элиминируют с помощью мостика с насыщ. р-ром KCl. В подавляющем большинстве случаев ошибка определения конц-ии ионов Na^+ по сравнению с аналитич. определением не превышает 7,1%, что является обнадеживающим результатом. Только в двух пробах измерения с электродом дали результаты, резко отличные от аналитич. Эти пробы характеризуются малой конц-ией ионов Na^+ и значительным превышением суммы Ca и Mg над содержанием Na. Одна проба характеризуется, кроме того, очень низким значением pH. В. С.

19481. К методике колориметрического определения pH в природных водах. Коновалов Г. С., Гидрохим. материалы, 1955, 24, 18—19

Для повышения чувствительности колориметрич. определения pH увеличивают слой колориметрируемого р-ра при уменьшении кол-ва добавляемого индикатора. В экспедиционных условиях определение pH производится в цилиндриках высотой 7—8 *см*, емк. 10 *мл* с плоскими донышками и боковой трубкой для добавления р-ров. В цилиндры, промытые исследуемой водой, вводят индикатор и затем — исследуемую воду; полученную окраску сравнивают с набором буферных р-ров, приготовленных с интервалом pH 0,1. Таким путем определяется pH с точностью 0,05. В. С.

19482. Погрешности при определении pH в почвах. Раупак (The errors involved in pH determination in soils. Raupach M.), Austral. J. Agric. Res., 1954, 5, № 4, 716—729 (англ.)

Внешне однородные почвы имеют различные значения pH. Погрешности, связанные с местом отбора пробы, достигают ±1 ед. pH. Эти погрешности колеблются в зависимости от времени года. Вторым существенным источником погрешностей являются электродная пара, состоящая из стеклянного электрода и Hg_2Cl_2-электрода сравнения, и измерительная аппаратура. Субмикроскопич. отверстия и трещины в стеклянном электроде, высокое и меняющееся сопротивление цепи, емкостные эффекты, изменение электрич. и магнитных полей вблизи электродов и плохие контакты — все это влияет на результаты измерения в неопределенном направлении. Дефекты Hg_2Cl_2-электрода или электродной системы, а также загрязнение почвы KCl из солевого мостика обусловливают смещение результатов измерения в сторону понижения. Если такие изменения прекращаются в течение нескольких минут, их причиной может быть медленная р-ция стеклянного электрода при последовательном измерении сильнокислых и сильнощел. р-ров, отсутствие истинного равновесия в исследуемой суспензии и так называемый суспензионный эффект (СЭ). Вследствие отсутствия равновесия при pH 7—10, по мере оседания суспензии и перехода стеклянного электрода в прозрачный р-р, pH уменьшается на 0,5—1 ед. СЭ состоит в изменении потенциала при перемещении Hg_2Cl_2-электрода из суспензии в почвенную вытяжку, диализованную через коллодиевую мембрану (диализат). Погрешности за счет СЭ в большинстве случаев не превышают ±0,20 ед. pH. Увеличение добавок Cl^- к исследованным системам ведет к быстрому уменьшению СЭ. Для получения воспроизводимых результатов Hg_2Cl_2 электрод погружают в диализат или прозрачный р-р после отстаивания почвенной суспензии. Для измерения pH составляют следующую цепь: Hg_2Cl_2-электрод | насыщ. KCl | диализат почвенная суспензия | стеклянный электрод. В наиболее благоприятных случаях точность измерения pH не превосходит 0,1 ед. Приведено описание Hg_2Cl_2-и стеклянного электродов, пригодных для определения pH | почвенных суспензий. Н. П.

19483. Противоточная экстракция в системе жидкость — жидкость как метод разделения смесей. Ваксмундзкий, Сочевинский (Ekstrakcja przeciwprądowa w układzie ciecz — ciecz jako metoda rozdzielania mięszanin. Waksmundzki Andrzej, Soczewinski Edward), Wiadom. chem., 1955, 9, № 9, 435—459 (польск.)

Обзор по вопросам теории, методов и аппаратурного оформления разделения смесей путем противоточной

экстракции в системе двух несмешивающихся жидкостей. Библ. 117 назв. Т. А.

19484. Изучение хроматографии на бумаге неорганических веществ. Сообщение 1. Относительное перемещение катионов при хроматографии на бумаге в различных условиях. Зоммер (Studien zur anorganischen Papierchromatographie. 1. Mitteilung. Die Wanderungsverhältnisse der Kationen bei der Papierchromatographie unter verschiedenen Bedingungen. Sommer G.), Z. analyt. Chem., 1955, 147, № 4, 241—266 (нем.)

Для разработки метода определения с помощью хроматографии на бумаге качеств. состава и приблизительного содержания минер. примесей в водах, золах и почвах изучено влияние некоторых факторов на величину R_f различных катионов (Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Sn, Sb, As, Hg, Cd, Bi, Cu, Pb, Al, Zn, Cr, Th, Co, Ni, Fe, Be, Mn, UO_2^{2+}, Ag). Хроматограммы получали восходящим методом в одинаковых условиях (сосуды емк. 5 *л*, бумага Шлейхер-Шюлль № 2034 b, 30×25 *см*). В качестве подвижного р-рителя употребляли смесь CH_3OH-конц. HCl-H_2O. Исследовали влияние на R_f конц-ии CH_3OH и HCl в р-рителе, замены HCl на HNO_3, H_2SO_4, CH_3COOH одинаковой нормальности, замены CH_3OH другими спиртами, влияние анионов (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, CH_3COO^-), т-ры и сорта бумаги. Установлено следующее: R_f для медленно движущихся катионов повышается с уменьшением содержания CH_3OH в р-рителе. С увеличением кислотности р-рителя для различных катионов R_f меняется различно: для щел. и щел.-зем. резко падает, для других увеличивается примерно пропорционально конц-ии к-ты, для третьих проходит через минимум. Замена HCl другими к-тами вызывает лишь незначительное изменение R_f, за исключением тех случаев, когда к-ты образуют нерастворимые осадки с катионами. При замене CH_3OH другими спиртами увеличение числа атомов C в молекуле спирта резко снижает значение R_f. Присутствие в р-ре вышеупомянутых анионов не влияет на R_f. Повышение конц-ии в-в, а также наличие в исследуемом р-ре больших кол-в других солей влияет на R_f. Повышение т-ры хроматографирования повышает значение R_f. На жесткой бумаге (№ 2045 b) значения R_f понижаются. Т. Б.

19485. Применение ионообменников в аналитической химии. Сообщение IV. Числовые показатели количественного разделения и примеры вычислений рабочих условий. Енцш, Павлик (Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. IV. Mitteilung. Belegzahlen für quantitative Trennungen und Beispiele für die Berechnung der Arbeitsbedingungen. Jentzsch D., Pawlik I.), Z. analyt. Chem., 1955, 147, № 1, 20—23 (нем.)

В развитие предыдущих исследований (сообщение III, РЖХим, 1955, 49107) разработан метод колич. разделения бинарных систем: Ca / Zn, Fe / Zn и Al / Fe, при соотношении компонентов 1 : 1 и 10 : 1 при помощи хлоркомплексов на сильноосновном анионите (вофатит L 150). Определены константы элюирования *E*: для Zn 0,068, для Fe 1,263. Исходя из размеров колонки: площадь сечения $A \approx 2$ *см*², высота $d \approx 10$—14 *см*, авторы получили расчетную ф-лу $E = d\,(A/V)$ (V — объем жидкости), откуда $d = E\,(V/A)$. Числовые показатели табулированы. Погрешность метода ± 0,4%. Л. Г.

19486. Хроматографическое разделение неорганических ионов на лишенных волокон стеблях джутовых растений. Сен (Chromatographische Trennung anorganischer Ionen an entfaserten Jutepflanzen-Stengeln. Sen Binayendra Nath), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, 279, № 5—6, 328—330 (нем.)

В качестве адсорбента для разделения некоторых катионов применяют специально обработанные джутовые стебли. После экстракции волокон из растений и после удаления 35—40 *см* нижней и узкой верхней частей стебля, остаток промывают, сушат на солнце и разрезают на куски длиной ~20 *см*. Каждый кусок разрезают по длине на 2 куска, цилиндрич. наружную поверхность зачищают, доводят до длины 20 *см* и толщины 2 *мм*, и полируют. Полученные стержни промывают водой, ½ часа пропаривают, снова промывают дистилл. водой и сушат. На подготовленную поверхность наносят 1—2 капли испытуемого р-ра (на расстоянии 5—6 *см* от уровня жидкости, который устанавливают в стакане) и после впитывания стержни помещают в стакан с 5—6 *мл* р-рителя, медленно поднимающегося вверх по стержням. Затем влажные стержни либо помещают в атмосферу газа, либо сушат и опрыскивают соответствующими р-рами. Разделение ионов. 1. Hg^+ — Pb^+. После промывания водой и сушки стержень опрыскивают р-ром KJ. Обнаруживают 2 раздельные полосы — зеленая и желтая, последняя расположена несколько выше места нанесения анализируемого р-ра. 2. Hg^{2+}— Pb^+. Обработка та же. Появляются красная полоса (выше места нанесения р-ра), а над ней — желтая. 3. Hg^+— Cu^+. Пятно анализируемого р-ра промывают водой и после сушки смачивают р-ром $K_4[Fe(CN)_6]$. Немедленно появляется красная полоса, на солнечном свету над красной полосой обнаруживается широкая голубая (белый цвет $Hg_2Fe(CN)_6$ на свету переходит в голубой). 4. Cu^+— Cd^+. После промывания водой, подкисленной HCl, влажный стержень подвергают действию H_2S. Появляется черная полоса (немного выше места нанесения р-ра), над ней широкая желтая. 5. As^{3+}—Sb^{3+} — Sn^{2+}. Обработка та же. Выше места нанесения р-ра появляется коричневая полоса, над ней оранжевая, еще выше — желтая. 6. Cu^+— Fe^{3+}. После промывания водой и сушки стержень опрыскивают р-ром $K_4[Fe(CN)_6]$. Появляются отчетливые широкие коричнево-красная (немного выше места нанесения анализируемого р-ра) и над ней голубая полосы. С. Б.

19487. Ртутная ячейка для катодного разделения элементов. Лазаревич (Mercury cell for cathodic separation of elements. Lazarević Djordje P.), Analyt. chim. acta, 1955, 12, № 4, 363—367 (англ.; резюме франц., нем.)

Ячейка представляет собой цилиндрич. сосуд, по оси которого расположен катод из Ni-проволоки. Параллельно катоду в ячейке помещен анод из Pt-фольги. Катод электролитически покрывают слоем Hg и непрерывно омывают свежей Hg, вытекающей сверху из капилляра, благодаря чему поверхность Hg непрерывно обновляется. Испытания показали, что описанная ячейка при выделении Cu, Cd, Ni и Zn (10^{-4}—10^{-3} *г/мл*) из р-ра 1 н. по H_2SO_4 работает так же хорошо, как и другие ячейки, а Mn выделяется в этой ячейке более полно. Объем электролита может составлять несколько *мл*. С. Ж.

19488. Кондуктометрическое титрование с фотоэлектрическим колориметром. Куленок М. И., Завод. лаборатория, 1955, 21, № 9, 1027—1029

Электроды в форме двух платиновых пластинок, расстояние между которыми может меняться в вертикальном направлении, погружены в титруемый р-р и последовательно включены в цепь осветителя фотоколориметра и в процессе титрования выполняют роль реостата накала лампы. По мере того как титруемая система меняет сопротивление, меняется и накал лампы в фотоколориметре и фототок. Таким образом, кондуктометрич.

титрование сводится к отсчету фототока по гальванометру фотоколориметра. Лампа фотоколориметра питается от сети переменного тока через стабилизатор напряжения. На примерах кислотно-щелочного титрования и р-ции осаждения показана возможность использования метода для аналитич. целей. В. С.

19489. **Некоторые понятия полярографии. Мулантс** (Some notions about polarography. Moelants L.), Ind. chim. belge, 1955, **20**, № 8, 825—838 (англ.; резюме фламанд., франц., нем.)

Обзор истории, основных понятий и соотношений полярографии. Библ. 69 назв. Н. П.

19490. **Деполяризованное амперометрическое титрование методом заторможенной конечной точки и его применение в аналитической практике. Душинский** (Depolarizačné (dead stop) titrácie s amperometrickou indikáciou a ich použitie v analytickej praxi. Dušinský Gabriel), Chem. zvesti, 1955, **9**, № 3, 149—161 (словац.; резюме русс., нем.)

Приведен доклад, прочитанный на съезде химиков в Банской Штьявнице в июле 1954 г. Обсуждена возможность амперометрич. титрования с парой Pt-электродов при оксидиметрич. определениях при помощи $K_3Fe(CN)_6$, $KMnO_4$ и $NaVO_3$, бромометрич., броматометрич., иодометрич., редуктометрич., аргентометрич. и алкалиметрич. определениях, а также определениях при помощи диазотирования. Необходимое поляризующее напряжение определяют полярографически. Напряжение при аргентометрич. титровании 700—1100 *мв*. Полученные результаты регистрируют в форме кривых, построенных в системе координат сила тока — объем титрованного р-ра. Н. Т.

19491. **Ячейки, аппаратура и методика точного кулометрического анализа при контролируемом потенциале. Мейтс** (Cells, apparatus, and methodology for precise analysis by coulometry at controlled potential. Meites Louis), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1116—1119 (англ.)

Восполняя пробел, значительно препятствовавший широкому внедрению метода кулометрии при контролируемом потенциале в аналитич. химию, автор предлагает конструкцию интегратора тока с прямым отсчетом, устройство которого несколько напоминает ранее описанный (Buzell A., Sturtevant J. M., Rev. Scient. Instrum, 1948, **19**, 688) интегратор напряжения. Интегратор тока, электрич. схема которого приводится, можно приспособить для отсчета кол-ва электровосстановленного в-ва в *мэкв*. Описываемый прибор интегрирует кривые ток—время с точностью порядка $\pm 0{,}1\%$. Поскольку скорость электролиза при контролируемом потенциале прямо пропорциональна отношению поверхности катода к объему р-ра, автор достигает значительного сокращения расхода времени на анализ, помещая ртутный рабочий электрод в конич. колбу объемом 125—250 *мл*. В описываемых ячейках 99 и 99,5% в-ва выделяют соответственно за 24 и 35 мин. В одной из двух описываемых ячеек вспомогательный графитовый анод отделяют от рабочего электрода боковой отводной трубкой с двумя пористыми диафрагмами из стекла пирекс. Пространство между диафрагмами заполняют индиферентным электролитом. Графитовый анод также погружают в индиферентный электролит. В качестве индиферентного электролита при кулометрич. определении Cu^{2+} с применением ячейки с диафрагмами и интегратора тока использованы 1*M* р-ры H_2SO_4, HCl, NH_3-NH_4Cl и $HClO_4$. Потенциал катода при восстановлении Cu^{2+} до Cu в перечисленных случаях составлял соответственно —0,50, —0,50, —0,75 и —0,50 *в* по отношению к насыщ. к. э. Средняя погрешность определения 2—600 *мг* Cu составляет $-0{,}01 \pm 0{,}09\%$. Длительность анализа — от 60 до 75 мин. С применением описываемого автором экстраполяционного метода расход времени на определение можно снизить до 30 мин. при средней точности результатов $\pm 0{,}1\%$. Н. П.

19492. **Анализ растворов, содержащих два восстанавливаемых вещества, с применением полярографии и кулометрии при контролируемом потенциале. Мейтс** (Analysis of solutions containing two reducible substances by polarography and coulometry at controlled potential. Meites Louis), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1114—1116 (англ.)

Метод анализа р-ров, содержащих 2 в-ва с близкими или даже равными потенциалами полуволны основан на измерении суммарной величины силы диффузионного тока i_d и определении общей нормальности электровосстанавливаемых в-в методом кулометрии при контролируемом потенциале, соответствующем положению плато сложной волны. Зная величины i_d сложной волны, константы диффузионного тока обоих электровосстанавливаемых в-в $(i_d/c)_A$ и $(i_d/c)_B$, расход тока на полное кулометрич. восстановление A + B (Q) в микрофарадеях, расход тока на восстановление 1 моля в-в A и B в фарадеях (n_A и n_B) и объем электролизуемого р-ра v, рассчитывают миллимолярную конц-ию определяемых в-в по ф-лам: $C_A = [i_d - (i_d/C)_B (Q/n_B v)] / [(i_d/C)_A - (n_A/n_B)(i_d/C)_B]$ (1) $C_B = [i_d - (i_d/C)_A (Q/n_A v)] / [(i_d/C)_B - (n_B/n_A) \times (i_d/C)_A]$ (2). Метод неприменим, если коэф. диффузии электровосстанавливаемых в-в равны между собой: $D_A = D_B$. По мнению автора, отношение $D_A : D_B = 1{,}4$ определяет нижнюю границу применимости метода. При $D_A : D_B < 1{,}85$ ошибки определения в-в могут быть очень значительными. Метод с успехом применен для одновременного определения Pd^{2+} и Tl^{+} ($D_A : D_B = 1{,}85$) в 1 н. относительно HCl р-ре. После добавления тритона X-100 и удаления O_2 из анализируемого р-ра, измеряют i_d при — 0,70 *в* по отношению к насыщ. каломельному электроду (КЭ). В то же время около 100 *мл* 1 *M* HCl электролизуют с Hg-катодом при — 0,70 *в* (насыщ. КЭ), непрерывно пропуская через р-р в катодном пространстве ток N_2. К р-ру в анодном пространстве (анод — Pt-проволока) добавляют немного солянокислого гидразина и продолжают электролиз до снижения тока до исчезающе малой величины. Затем в катодное пространство вводят анализируемый р-р, пропускают 1—2 мин. N_2, начинают электролиз и прекращают его, когда ток снизится до 0,01% его первоначального значения (около часа). Сделав отсчет по интегратору, и, вычислив значение Q, рассчитывают C_A и C_B по ур-ниям (1) и (2). Ошибка определения Pb и Tl при $C_{Pb^{2+}} = 1{,}684$ *ммолей/л* и $C_{Tl^{+}} = 4{,}012$ *ммолей/л* составляет соответственно — 0,77 и + 0,60%. Н. П.

19493. **Колориметрический кулометр. Франклин, Рот** (A colorimetric coulometer. Franklin Thomas C., Roth Clayton C.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1197—1199 (англ.)

Измерение небольших кол-в электричества основано на определении изменения окраски р-ра в результате электродной р-ции. Кулометр устанавливают в кювету колориметра Клетта-Саммерсона. Анодное и катодное пространство кулометра отделены друг от друга и соединены солевым мостиком. Платиновый электрод приводится во вращение. Перед каждым измерением его извлекают из ячейки колориметра. Для кулометрич. измерений использованы цветные р-ции различных типов: а) окислительно-восстановительные индикаторы, восстанавливающиеся непосредственно на электроде, способны осаждаться на его поверхности и потому не-

пригодны для кулометрии. $KMnO_4$ восстанавливается со 100%-ной эффективностью по току и может быть использован для измерения 0,1—3 *к*, б) для измерения 1—10 *к* можно использовать растворение Cu в 28%-ном триэтаноламине. Интенсивность окраски образующегося синего комплекса линейно зависит от числа *к* электричества, прошедших через р-р, в) наиболее чувствительны и пригодны для кулометрии электродные р-ции с участием р-рителя, напр. воды. Реагируя на катоде, последняя вызывает повышение, на аноде — понижение pH. Эти изменения сказываются на окраске кислотно-основных индикаторов, напр. тимолового синего, нейтрального красного, ализаринового желтого R, *о*-крезолового красного. Соответствующим подбором фильтров делают колориметр чувствительным только к одной из форм индикатора. Кривая зависимости величины отсчетов колориметра от числа *к* электричества, ур-ние которой приводится, напоминает по форме обычные кривые кислотно-основного титрования. Для достижения наивысшей чувствительности, через прибор пропускают такое кол-во электричества, чтобы отсчет находился на крутом прямолинейном участке кривой. Прибор, основанный на изменении окраски кислотно-основных индикаторов под действием продуктов электродной р-ции, пригоден для измерения 0,01—1 *к* электричества. Н. П.

19494. **Портативная установка для высокочастотного титрования.** Даудалл, Синкинсон, Стретч (Portable high-frequency titrimeter. Dowdall J. P., Sinkinson D. V., Stretch H.), Analyst, 1955, **80**, № 952, 491—498 (англ.)

Описана легкодоступная портативная установка для ВЧ-титрования (15—20 *Мгц*), показаны примеры определения ионизирующихся фтора и хлора (раздельно и при совместном присутствии), кислотно-основных титрований и титрований органич. оснований в неводн. р-рах. А. З.

19495. **Замечания об автоматическом титриметре.** Хаслам, Скуиррелл (Observations on an automatic titrimeter. Haslam J., Squirrell D. C. M.), Analyst, 1954, **79**, № 944, 689—696 (англ.)

На примерах титрования H_2SO_4, H_3PO_4 и H_3BO_3 р-ром щелочи, Cl^-, Br^- и J^- р-ром $AgNO_3$ и J_2 р-ром $Na_2S_2O_3$, а также на примере автоматич. поддержания постоянной величины pH р-ра в процессе титрования F^- р-ром $Th(NO_3)_4$ показаны преимущества автоматич. титриметра (Т) Messrs. Electronic Instruments Limited of Richmound. Т состоит из бюретки с соленоидным клапаном, имеющим три положения, соответствующие: 1) максим. скорости истечения (25 *мл* за 68,5 сек, 50 *мл* за 165 сек.), 2) истечению по каплям (200 капель, т. е. 6 *мл* за 105 сек.) и 3) прекращению истечения. Клапан управляется прибором, предварительно настраиваемым по буферным р-рам на значения pH (или потенциала), при которых должно происходить автоматич. переключение клапана сначала на титрование по каплям, а затем на полное прекращение титрования. Этим достигается быстрота и хорошая воспроизводимость титрования, так как основное кол-во титрованного р-ра подают со сравнительно большой скоростью, а вблизи конечной точки титрованный р-р подают по каплям. В. П.

19496. **Количественный анализ по инфракрасным спектрам поглощения порошков. I. Теоретическое рассмотрение вопроса.** Дёйкартс (Contribution à l'analyse quantitative par les spectres d'absorption infrarouge des poudres. I. Examen théorique de la question. Duyckaerts G.), Spectrochim. acta, 1955, **7**, № 1, 25—31 (франц.; резюме англ.)

Рассмотрено поглощение света порошком, распределенным в прозрачной среде (KBr), в предположении, что частицы имеют сферич. или куб. форму, одинаковые размеры и показатель преломления (ПП), равный ПП среды. Если создан только один слой порошка, то пропускание равно: $I / I_0 = (1 - H) + H\theta$, где I_0 и I — интенсивность падающего и прошедшего света, H — часть поверхности, занятая порошком, θ — пропускание отдельной частицы. $\theta = [1 - (kd + 1) e^{-kd}] / 0,5 k^2d^2$ для сферы и $\theta = d^{-kd}$ для куба (k — коэфф. поглощения в-ва, d — диаметр сферы или ребро куба) Если создано больше одного слоя, то $E = \lg (I_0/I) = -(m/K s\rho d) \lg [(1 - K) + K\theta]$ для куб. частиц и в 1,5 раза больше для сферич. частиц (m — масса в-ва, ρ — уд. вес, s — площадь сечения образца, перпендикулярного лучу, K — часть поверхности, покрытая слоем). Отсюда следует, что: 1) экстинкция пропорциональна кол-ву в-ва (аналогия с законом Бера); 2) при больших kd поглощение не зависит от k; 3) при $kd < 0,3$ поглощение не зависит от d, а коэфф. поглощения, определяемый экспериментально, равен k; в связи с этим при определенной степени измельчения можно применять указанную ф-лу для вычисления E, даже если размеры частиц неодинаковы. Р. В.

19497. **Принципы точной колориметрии. Основы фотоэлектрической спектрофотометрии.** Рейлли, Крофорд (Principles of precision colorimetry. A general approach to photoelectric spectrophotometry. Reilley Charles N., Crawford Crayton M.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 716—725 (англ.)

Рассмотрено влияние ширины щели, чувствительности и регулировки темнового тока на точность спектрофотометрич. измерений. Подробно обсуждены источники погрешностей при различных методах измерений. Предложены два новых метода начальной установки шкалы пропусканий, обеспечивающих бо́льшую точность. При первом (наиболее точном) рекомендуется устанавливать и „0" и „100%" шкалы прибора при прохождении светового пучка через стандартные р-ры. Во втором случае „100%" устанавливается при прохождении света через чистый р-ритель, а „0" — через стандартный р-р несколько большей конц-ии, чем исследуемый. Приведены результаты расчета оптимальных конц-ий р-ров, а также рекомендуемые области применения различных методов спектрофотометрич. измерений. В.Д.-К.

19498. **Современное состояние спектрохимии, в особенности применительно к испытанию производственных материалов без разрушения.** Мориц (Gegenwärtiger Stand der Entwicklung auf dem Gebiet der Spektrochemie, insbesondere zur zerstörungsfreien Werkstoffprüfug. Moritz H.), Technik, 1955, **10**, № 9, 547—552 (нем.)

Обзор. Библ. 14 назв. В. С.

19499. **Рентгеновский спектральный анализ со счетными трубками.** Ланг (Röntgenspektralanalyse mit Zählrohreinrichtungen. Lang Gerhard), Z. Metallkunde, 1955, **46**, № 9, 616—620 (нем.)

Обзор. Библ. 19 назв. В. С.

19500. **Количественный спектральный анализ при помощи дуги постоянного тока.** Аддинк (Quantitatieve spectrochemische analyse door middel van de gelijkstroomkoolboog. Addink N. W. H.), Chem. weekbl., 1954, **50**, № 51, 885—888 (голл.; резюме англ.)

Описан метод колич. спектрального анализа при помощи дуги постоянного тока между угольными электродами. Приведены результаты, полученные при визуальной оценке интенсивности линий. Т. Л.

19501. **Применение атомных спектров поглощения к химическому анализу.** Уолш (The application of atomic absorption spectra to chemical analysis.

XUM

Walsh A.), Spectrochim. acta, 1955, **7**, № 2, 108—117 (англ.)

Вместо эмиссионного спектрального анализа элементов по эталонам обсуждается абс. спектральный анализ по атомным спектрам поглощения. По ф-ле: $N_j = N_0 P_j / P_0 e^{-E_j / kT}$ ... (1) показано, что доля атомов, находящихся на первом возбужденном уровне, при $T = 2000—4000°$ ничтожна и практически $N_0 = N$ — общему числу атомов. Поэтому $\int K_\nu d\nu$, обусловленный переходами с основного уровня, не зависит от T при условии значительной разницы между уровнями энергии 1-го возбужденного состояния E_j и нулевого уровня E_0. На основании этого предлагается применять атомные спектры поглощения для колич. анализа. По классич. теории: $\int K_\nu d\nu = (\pi e^2/mc) N_v f$ ... (2), где e заряд электрона, m — его масса, c — скорость света, N_v — число атомов в 1 $см^3$, f — сила осциллятора. Величины f определены для резонансных линий многих элементов. Изданы таблицы для определения абс. значений f (Rates D. R., Damgaard A., Phil. Trans. Roy. Soc., 1949, **A242**, 101). Практически более удобно измерять K_ν в максимуме линии поглощения, используя источник с линейчатым спектром. При наличии только допплеровского расширения существует линейная зависимость K_ν от N: $K_{макс} = (2\lambda^2 / D_\lambda) \sqrt{\ln 2 / \pi}\, \pi e^2 / mc^2 Nf$ ... (3), где D_λ — допплеровская ширина линии: $D_\lambda = (1{,}67\, \lambda/c) \sqrt{2RT/M}$, где R — газовая постоянная, M — атомный вес. В этом случае ширина щели спектрографа должна быть одного порядка с полушириной линии поглощения и для анализа пригоден обычный спектрограф и в качестве источника, напр., полый катод. Если разряд не в вакууме и резонансным расширением пренебречь нельзя, то в (3) вносятся поправки по таблицам Зеемановского (Phys. Rev., 1930, **36**, 919). Измерение $\int K_\nu d\nu$ сводится к определению относительной интенсивности двух линий. Метод может быть применен также и для изотопного анализа. Предварительные опыты подтвердили правильность вышеизложенного. Я. Т.

19502. Фотометрия пламени. Полуэктов Н. С., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 9, 1045—1056

Обзор. Библ. 112 назв. В. С.

19503. Пламенная фотометрия. Кокот (Fotometria płomieniowa. Kokot Franciszek), Polski tygodn. lekar., 1955, **10**, № 36, 1188—1195 (польск.)

Обзор пламеннофотометрич. методов, применяемых при клинич. исследованиях. Библ. 26 назв. Н. Т.

19504. Изучение некоторых явлений, наблюдаемых на металлических образцах, облученных на воздухе дейтонами с энергией около 3 *Мэв*. Кон, Думерк (Étude de quelques phénomènes observés sur des échantillons métalliques irradiés dans l'air par des deutons d'environ 3 *MeV*. Kohn A., Doumerc J.), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 8-9, 649—653 (франц.)

Целью работы является разработка метода определения следовых кол-в углерода в металлич. образцах путем их активации дейтонами (d) с энергией ~ 3 *Мэв* и последующего измерения образовавшейся активности. Во избежение ошибок, связанных с неоднородностью дейтонного потока, авторы пользуются вращающимися мишенями. 3 анализируемых образца пересекают одну и ту же часть дейтонного потока 200 раз в 1 мин. При облучении образцов железа на расстоянии 5,12 и 18, 5 *см* от окошечка циклотрона (Ц) образуются активности (А) с периодами полураспада ($\tau_{1/2}$) 10 и 1,9 мин. Первый принадлежит N^{13}, образующемуся по р-ции $C_6^{12}(d, n) N_7^{13}$, второй имеет промежуточное значение между $\tau_{1/2} O_8^{15}$ и F_9^{17}. В результате облучения образца на расстоянии 18,5 *см* от окошечка Ц образуется, кроме того, долгоживущая А ($\tau_{1/2} = 100—200$ мин.) с незначительной интенсивностью, которую авторы приписывают Mn_{25}^{56}, образующемуся путем d,α-процесса из Fe_{26}^{58}. Образцы для определения С в виде пластинок длиной 10 *мм*, шириной 5 *мм* и толщиной 2 *мм* полируют, промывают спиртом и горячей водой и облучают 10 мин. d с энергией ~ 3 *Мэв* на расстоянии 18,5 *см* от окошечка Ц. Затем измеряют спад А всех одновременно облучавшихся образцов. Величины А образцов, содержащих 0,02; 0,12; 0,25 и 0,55% С, в каждый данный момент времени линейно зависят от кол-ва С в анализируемых пробах. Однако прямая проходит не через начало координат, но пересекает ось ординат в отрицательной области между 0,010 и 0,015% С. На этом основании авторы заключают, что активированный образец содержит паразитную А с таким же $\tau_{1/2}$, как и у N^{13}. Эту паразитную А авторы приписывают радиоактивным газам, образующимся при действии d из составных частей воздуха и сорбирующимся образцами сразу после остановки Ц. Нежелательную сорбцию паразитной А можно избежать путем облучения образцов в вакууме или атмосфере H_2. Описанный метод применим для определения следов С во многих металлах (Al, Cu, Co, Mn, Mg, Ni, марганцевисто-алюминиевая сталь), из которых А при действии d с энергией ~ 3 *Мэв* почти не образуется. Н. П.

19505. Портативный прибор для измерения потока медленных нейтронов для определения влажности почвы. Андервуд, Бейвел, Суонсон (A portable slow neutron flux meter for measuring soil moisture. Underwood N., van Bavel C. H. M., Swanson R. W.), Soil Sci., 1954, **77**, № 4, 339—340 (англ.)

Определение влажности почвы основано на измерении рассеяния нейтронов. В предлагаемом простом приборе для измерения интенсивности нейтронов используются Ra-Be-источник (10 *мкюри*) и пропорциональный счетчик B-10, которые объединяются в один агрегат. Счетчик B-10 генерирует 2 типа сигналов. Сигналы, вызываемые γ-лучами, отсеиваются цепью дискриминатора и дальнейшему усилению в цепи прибора подвергаются только те сигналы, которые вызываются нейтронами. Приведена электрич. схема прибора. Прибор прост в обращении и дает устойчивые и воспроизводимые результаты. Погрешность определения соответствует 0,1% влаги (по объему). Н. П.

19506. Радиометрическое титрование. Алимарин И. П., Гибало И. М., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 9, 1022—1027

Обзор. Библ. 11 назв. В. С.

19507. Газовый анализ. Мартин (Gasanalyse. Martin Dieter), Chem. Labor und Betrieb., 1955, **6**, № 8, 441—451 (нем.)

Популярный обзор. В. С.

См. также: Измерение pH 22139. Др. вопр. 21950, 22229

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКХ ВЕЩЕСТВ

19508. Пламеннофотометрическое определение лития в силикатных рудах. Эллестад, Хорстман (Flame photometric determination of lithium in silicate rocks. Ellestad R. B., Horstman E. L.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1229—1231 (англ.)

Измельченную навеску (0,5 *г*) после увлажнения обрабатывают к-тами (0,4 *мл* конц. H_2SO_4, 15 *мл* HF и 1 капля HNO_3) и нагревают до паров SO_3. Охлаждают, прибавляют 2 *мл* воды и 0,1 *мл* H_2SO_4, вновь упаривают до паров SO_3; эту операцию повторяют еще раз после добавления 5 *мл* воды. Остаток растворяют в 70 *мл* воды. Для отделения примесей (кроме Na, K и Mg) в нагретый почти до кипения р-р добавляют р-р основного карбоната Pb до щел. (по метиловому красному) р-ции После нескольких минут кипячения осадок отфильтровывают и промывают горячей водой. Упаренный до 30 *мл* и охлажд. фильтрат вновь фильтруют и разбавляют до 50 *мл*. Определение заканчивают на спектрофотометре Бекмана (модель DU) с приставкой для распыления пробы в газовом пламени сжатым воздухом. Смешение воздуха и аэрозоля анализируемого р-ра со светильным газом осуществляют в смесителе Вентури. Скорости подачи воздуха и газа составляют соответственно 18 *л/мин* при давл. ~0,4 *кГ/см*^{2} и 2,4 *л/мин* при давл. 200 *мм* вод. ст. с отклонением от нормы (для газа) не более 0,2%. Параметры спектрофотометрии: длина волны 671 *мμ*, щель 0,4 *мм*. Стандартные р-ры готовят из очищ. LiOH. Влияние Na и K компенсируют добавлением их солей в стандарты в кол-вах, отвечающих содержанию Na и K в образце. Примесь Mg ($\leq$ 360 γ) на результаты определения не влияет. Чувствительность метода (на данном приборе) соответствует 0,05 γ Li_2O в р-ре (0,0005% в образце). Максим. расхождение для ряда определений $\leqslant$0,0005% при 0,05—3γ/*мл* Li_2O. Л. Х.

19509. Применение титрования по Фольгарду для определения лития после отделения 2-этилгексанолом-1. Уайт, Голдберг (Application of Volhard titration to 2-ethyl-1-hexanol separation method for determination of lithium. White J. C., Goldberg Gerald), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1188—1189 (англ.)

Р-р (~20 *мл*), содержащий 5—25 *мг* Li в виде хлорида и не более 500 *мг* хлоридов щел. металлов, свободный от других катионов, осторожно выпаривают досуха, прокаливают до удаления HCl, растворяют в 3—5 *мл* воды, добавляют 10—15 *мл* 2-этилгексанола-1. Медленно нагревают с 1—2 стеклянными бусами до 135°, прекращая нагревание спустя 3 мин. после расплавления солей. Охлаждают, фильтруют, к фильтрату приливают 50 *мл* спирта, 2 *мл* конц. HNO_3, 2 *мл* индикатора (р-р 20 *г* $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в 100 *мл* воды), и 1 *мл* 0,1 н. р-ра KSCN; титруют 0,1 н. р-ром $AgNO_3$, добавляя ~0,5 *мл* избытка. После того как осадок отстоится, осторожно взмучивают и титруют 0,1 н. р-ром KSCN до появления розовой окраски. В случае разделения фаз добавляют спирт. Продолжительность определения ~1 час, погрешность ~0,5%. А. З.

19510. Спектральные фотоэлектрические методы определения натрия, калия и кальция в растворах. Иванов Д. Н., Гидрохим. материалы, 1955, 24, 35—36

Кратко сообщается о приборах и методике определения Na, K и Ca в р-рах методом фотометрии пламени. В. С.

19511. Определение натрия в присутствии калия. Кузнецова Т. И., Коротова З. Ф., Тр. Гос. н.-и. ин-та хим. пром-сти, 1955, вып. 2, 75—81

Проверена возможность применения уранилового метода для определения Na в присутствии K в щел. р-рах. Р-р нейтрализуют 0,5 н. HCl в присутствии индикатора тропеолина 000 и дополнительно нейтрализуют 0,1 н. HCl после упаривания. Уточнены пределы применимости уранилового метода для щел. р-ров в зависимости от величины отношения K:Na. При отношении K : Na$\leqslant$3,5 ураниловый метод применим непосредственно. При отношении K : Na$>$3,5$>$10 метод применим после предварительного снижения величины отношения путем введения в анализируемую систему х. ч. NaCl. При отношении K : Na$>$10$<$68 необходимо предварительное выведение из системы K осаждением его в виде $KClO_4$. При отношении K:Na~695 метод дает несовпадающие результаты. Н. Г.

19512. О полярографическом определении щелочных металлов в минеральных водах и керамических материалах. Определение малых количеств K^+ в присутствии избытка Na^+ путем механической регистрации кривых. Дука (Asupra determinării polarografice a metalelor alcaline. Determinarea cantităţilor mici de K^+ alături de exces de Na^+ prin înregistrarea mecanică a curbelor. Duca A.), Studii şi cercetări ştiin. 1954, 5, № 1—2, 99—117 (рум.; резюме русс., франц.)

Полярографический метод определения при механич. регистрации кривых является достаточно точным при условии, что высота волны *h* составляет 5 *см*, а h_1 10 *см*. Метод механич. регистрации кривых более быстр и экономичен, чем метод фотографич. регистрации. При определении Na^+ и K^+ на фоне 0,5 н. LiOH полярографируют в интервале 1,3—2,7 *в*; период капания 1—2 сек. Вследствие различной подвижности ионов K^+ и Na^+ при соотношении K : Na$\leqslant$1 :15 вводят поправку, определяемую методом добавок (KCl, NaCl) и выражаемую в *мм* или в процентах. Изучено полярографич. определение щел. металлов в присутствии мешающих элементов (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}) при наличии осадков и после отделения осадков центрифугированием. Удовлетворительные результаты получены при определении щел. металлов в присутствии Ba^{2+} (соотношение щел. металл: $Ba^{2+} \approx 1:10$), при наличии осадка и после отделения осадка, в присутствии Ca^{2+} (соотношение щел. металл: $Ca^{2+} \approx 1:10$), после отделения осадка (в присутствии и в отсутствие PO_4^{3-}), в присутствии Mg^{2+} (соотношение щел. металл: $Mg^{2+} \approx 1:10$), при наличии осадка и после его отделения (в присутствии PO_4^{3-}). Во всех остальных случаях рекомендуется удаление мешающих примесей. Изучено полярографич. определение K^+ в присутствии Na^+ при соотношении $K^+ : Na^+ \geqslant 1:1000$. Для определения избытка Na^+ анализируемый р-р выпаривают и насыщают газообразным HCl. Осадок NaCl отфильтровывают, а р-р упаривают на водяной бане. Пользуясь р-ром сравнения, содержащим ~20 *мг* NaCl, конц-ию Na^+ в р-ре, из которого должен быть осажден K^+ (в форме $KClO_4$ для последующего полярографич. определения), устанавливают на таком уровне, чтобы соотношение K: Na было $>1:5$, $<1:20$. Т. Л.

19513. Определение K^+, Na^+, Ca^{2+} и Mg^{2+} путем комбинации хроматографии на бумаге и полярографии. Вендер (Stanovení K^+, Na^+, Ca^{2+}, a Mg^{2+} kombinací papirové chromatografie a polarografie. Vender M.), Chem. listy, 1955, 49, № 5, 771—772 (чеш.)

Для определения K^+, Na^+, Ca^{2+} и Mg^{2+} в мелассе (I) предложено хроматографич. разделение. ~2 *г* I сжигают с конц. H_2SO_4 и остаток прокаливают при 600°. Золу (~0,2 *г*) растворяют в *мл* воды и переводят сульфаты пропусканием через вофатит Т в Cl-форме в хлориды. 0,05 *мл* р-ра наносят на бумагу ватман № 1 (23 × 55 *см*, с 2 контрольными полосками шириной 4 *см* и 2 основными шириной 7,5 *см*) и хроматографируют при 20 ± 2° в течение 7—9 час. со смесью (1 : 1) $CH_3OH = C_2H_5OH$ (денатурированный бензином). Хроматограммы на контрольных полосках опрыскивают 1%-ным р-ром $AgNO_3$ с последующим облучением солнечным светом или р-ром Na-соли флуоресцеина. В соответствии с положением пятен на контрольных полосах разрезают основные полоски на куски и промывают 9 раз по

XUM

1 *мл* 0,1 н. H_2SO_4. К полученным р-рам прибавляют по 0,1 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины, 0,1 н. H_2SO_4 до 10 *мл* и полярографируют. Мешают NH_4^+, Rb^+, Cs^+, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+} и Co^{2+}, которые не присутствуют в заметных кол-вах в I, за исключением NH_4^+ (удаляют прокаливанием). Вводят поправку на содержание Na^+, Ca^{2+} и Mg^{2+} в бумаге. В связи с большим содержанием K^+ в I (в 5—10 раз больше, чем Na^+, Ca^{2+} и Mg^{2+}) средняя погрешность определения K^+ составляет $\pm 3{,}3\%$, Na^+ $\pm 8{,}8\%$, Ca^{2+} $\pm 11{,}1\%$ и Mg^{2+} $\pm 11{,}5\%$. Результаты анализа проверены весовым определением K в форме $KClO_4$ и объемным определением Ca^{2+} и Mg^{2+} с комплексом III. Н. Т.

19514. Определение меди 8-аминохинолином. Банковский Ю. А. Изв. АН ЛатвССР, 1955, № 9, 115—119

8-Аминохинолин образует с Cu, Pd и некоторыми другими элементами комплексные соединения. Наименьшей растворимостью обладает бромистоводороднокислая соль меди (чувствительность р-ции 1 : 50 000), несколько более растворима палладиевая соль, соединения прочих элементов (Zn, Cd, Ni, Co) хорошо растворимы. Образующаяся в присутствии HBr соль меди, имеющая состав $[Cu(C_9H_8N_2)_2]Br_2 \cdot 2H_2O$, выпадает из р-ра в виде характерных кристаллов, пригодных для микрокристаллоскопич. открытия Cu^{2+}. Для количеств. определения Cu^{2+} к кислому анализируемому р-ру (pH >1), содержащему не менее 0,2 *мг/мл* Cu, приливают избыток 5%-ного р-ра 8-аминохинолина в разбавленной (1 : 10) HBr до отчетливого желтого окрашивания и оставляют на час. Образовавшийся крупнокристаллич. голубой осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 2, промывают его трехмиллилитровыми порциями сильно разбавленного р-ра реактива, затем — два раза спиртом и 5 *мл* и 10 *мл* эфира. Тигель с осадком высушивают в вакуум-эксикаторе в течение 30 мин. и взвешивают. Фактор пересчета на медь 0,1160. Окислители, способные окислять 8-аминохинолин ($Cr_2O_7^{2-}$, VO_3^- MnO_4^- и др.), не должны присутствовать в больших кол-вах. Не мешают Al, Zn, Ni, Cr(3+), Co, Ce(3+), Sn(2+), Fe(2+). В. С.

19515. Определение меди в сплавах цветных металлов методом пламенной спектрофотометрии. Дин (Flame spectrophotometric determination of copper in nonferrous alloys. Dean John A.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1224—1229 (англ.)

В кислородно-ацетиленовом пламени Cu дает две легко возбудимых (3,77 и 3,80 *в*) линии при 324,7 и 327,4 *мμ*. Первая более чувствительная при низких конц-иях Cu, вторая — в интервале конц-ий 90—300 γ Cu. Измерения проводили на спектрофотометре Бекмана, снабженном передвигающейся горелкой. Оптимальная ширина щели 0,03 *мм*. Оптимальные давления O_2 и C_2H_2 соответственно 0,4 и 0,3 *кГ/см*². Интенсивность линий в значительной мере зависит от относительного расположения пламени и оптич. оси монохроматора. Стандартные р-ры готовили из чистого $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Для построения калибровочной кривой (КК) изучали зависимость между конц-ией Cu и интенсивностью соответствующей линии относительно интенсивности фона, которую измеряли при 325 и 327 *мμ*, если отсутствовали элементы, дающие эти линии. Вследствие возрастания самопоглощения с увеличением конц-ии Cu (особенно при 324, 7 *мμ*) КК, являющаяся вначале прямой, постепенно отклоняется к оси конц-ий. КК другого типа строили по методу внутренних стандартов, пользуясь линией Ag 328,0 *мμ* и получая зависимость отношения сравнительной интенсивности линий Cu и Ag от конц-ий Cu. При конц-ии Cu 10—100 и 75—400 γ/*мл* вводили соответственно 50 и 100 γ/*мл* Ag. Способ измерений не влиял на результаты анализа. Определению не мешают большие кол-ва Al, Cd, Pb и Zn, небольшие кол-ва Ni, Cr, Fe и Mg. Наличие больших кол-в щел. металлов компенсируют введением их в стандарты. Sn удаляют. HCl, $HClO_4$, H_2SO_4 и HNO_3 не мешают в конц-иях ⩽1 *M*, при больших конц-иях они вызывают непропорциональное увеличение интенсивности фона. Сплавы на основе Ni или Zn (навеска содержит 1—15 *мг* Cu) растворяют в миним. кол-ве 6 *M* $HClO_4$ или 8 *M* HNO_3. Р-р упаривают почти досуха, прибавляют 25 *мл* деминерализованной воды, 2,5 *мл* стандартного р-ра Ag^+ (2 *мг* Ag^+ в 1 *мл*) и разбавляют до 50 *мл*. Навеску Sn-сплава растворяют в 20 *мл* 48%-ной HBr, содержащих 2 *мл* Br_2; прибавляют 10 *мл* 12 *M* $HClO_4$, сильно нагревают до паров, а затем умеренно — до разложения $PbBr_4$ и удаления HBr при вдувании сжатого воздуха. При больших кол-вах Sn прибавляют 5 *мл* HBr и снова повторяют всю операцию. Полученный р-р разбавляют, как описано выше. Испытуемый р-р, также как и стандартные р-ры, спектрофотометрируют несколько раз. Отклонения результатов от средних значений ⩽3%. При ⩽5% Cu описанный метод по точности мало уступает колориметрич. методам, но продолжительность анализа значительно меньше. Л. Х.

19516. Колориметрический метод определения меди в легированных сталях с помощью 2,2′-дихинолила. Элуэлл (A colorimetric method for the determination of copper in alloyed steels with 2 : 2′-diquinolyl. Elwell W. T.), Analyst, 1955, **80**, № 952, 508—514 (англ.)

Навеску 0,5 *г* стальной стружки (⩽0,2% Cu; при >0,2% Cu р-р навески разбавляют до 1 *л* и отбирают аликвотную часть 10 *мл*) растворяют в 5 *мл* конц. HCl (или в HNO_3 либо смеси к-т; в случае ферровольфрамовой или ферромолибденовой сталей к навеске в Pt-тигле добавляют 5—10 *мл* 50%-ной H_2SO_4, 5 *мл* 40%-ной HF, приливают по каплям HNO_3, уд. в. 1,42, до растворения; в случае ферромарганцовой, феррованадиевой и ферротитановой сталей к навеске добавляют 5—10 *мл* 50%-ной H_2SO_4 и по каплям приливают HNO_3, уд. в. 1,42, до растворения; в обоих случаях упаривают р-р до удаления SO_3, охлаждают, обрабатывают 20 *мл* теплой воды (с несколькими каплями 20%-ной HCl), охлаждают, окисляют избытком HNO_3 (уд. в. 1,42), выпаривают досуха без прокаливания, добавляют несколько капель конц. HCl, упаривают досуха, охлаждают, обрабатывают остаток горячей водой, добавляют несколько капель 20%-ной HCl до полного растворения (в присутствии W и Mo осадок не мешает; в присутствии Cr добавляют р-р $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ до содержания не менее 40 *мг* Fe в 17,5 *мл* р-ра), разбавляют до ~25 *мл*, добавляют 25 *мл* насыщ. водн. р-ра SO_2, кипятят 5 мин., охлаждают, добавляют 15 *мл* 50%-ного р-ра лимонной к-ты (при высоком содержании W и Mo добавляют 15%-ный р-р NH_4OH до растворения вольфрамовой или молибденовой к-т, доводят кислотность 20%-ной HCl до pH 5—6; при содержании Cu <0,02% оперируют со всей пробой без разбавления до 100 *мл*), разбавляют до 100 *мл*, перемешивают; к 10 *мл* р-ра приливают 10%-ный р-р NH_4OH до pH 5—6 (к р-ру, щел. по метиловому оранжевому и кислому по метиловому красному, добавляют 1 каплю р-ра NH_4OH), добавляют 2 *мл* 5%-ного р-ра $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, разбавляют до 17,5 *мл*, приливают 10 *мл* р-ра 2,2′-дихинолила (50 *мг* реактива в 100 *мл* дважды перегнанного амилового спирта), перемешивают 2 мин., через 5 мин. отделяют водн. слой, фильтруют органич. фазу в 1-*см* кювету и измеряют оптич. плотность при 546 *мμ*. Интенсивность фиолетовой окраски пропорциональна содержанию Cu. А. З.

19517. Цветные реакции на бериллий. Кузнецов В. И., Ж. аналит. химии, 1955, **10**, № 5, 276—285

Установлены атомные группировки, при наличии которых в молекулах окрашенных органич. реагентов последние дают с Be цветные р-ции. Описаны примеры новых реагентов, дающих с Be чувствительные контрастные цветные р-ции. Особенно интересны замещенные *о*-оксибензолазо-α-нафталинов, позволяющие колориметрически определять 0,2—1γ Be и обнаруживать его при разбавлениях до 1 : 10^8. Реагент арсеназо-[бензол-2-арсоновая кислота-<1-азо-2>-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота] образует в нейтр. р-ре с Be красно-фиолетовое окрашивание, позволяющее обнаруживать Be при разбавлениях до 1 : 100 000 000. Открываемый минимум 0,02 γ Be. Все прочие реагирующие в этих условиях элементы могут быть замаскированы: Al тартратами или комплексоном III, Fe(3+), РЗЭ и Cu оксалатами, U перекисью водорода и Th вольфраматами, после чего обнаружение Be возможно в присутствии: 4000-кратных кол-в Al, более 1000-кратных кол-в Fe, U, Cu, более 8000-кратных кол-в РЗЭ. Описан способ обнаружения Be в минералах. В. С.

19518. К методике колориметрического определения магния с титановым желтым. Номикос Л. И., Дегопик И. Я., Крюков П. А., Гидрохим. материалы, 1955, **24**, 52—55

В результате изучения стабилизации суспензий лака $Mg(OH)_2$ с титановым желтым посредством крахмала с добавлением глицерина и с помощью поливинилового спирта и влияния посторонних ионов уточнены условия определения Mg^{2+} в природных водах. В. С.

19519. Определение кальция в сплавах на никелевой основе. Бухтиаров В. Е., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 9, 1042

Сплав (0,5 *г*) растворяют при нагревании в 25 *мл* царской водки, избыток HNO_3 отгоняют путем упаривания р-ра и двукратного прибавления HCl (по 20 *мл* 20%-ной HCl). К охлажденной жидкости прибавляют 30 *мл* воды и фильтруют через беззольный фильтр в мерную колбу емк. 500 *мл*, фильтр промывают 3—4 раза водой, к р-ру прибавляют NH_3 до появления слабой мути, которую затем растворяют добавлением нескольких капель 20%-ной H_2SO_4, и вводят 25 *мл* 10%-ного р-ра бензоата аммония. Р-р перемешивают и нагревают до кипения. Если в сплаве содержится большое кол-во Cr (10% и более), то кипятят 10 мин. К охлажденному р-ру прибавляют 50 *мл* 10%-ного р-ра диэтилдитиокарбамата натрия, объем доводят до метки водой, перемешивают и фильтруют через беззольный фильтр. К 100 *мл* фильтрата прибавляют 30 *мл* буферного р-ра (20 *г* NH_4Cl и 100 *мл* 20%-ного NH_3 в 1 *л*), 5 *мл* р-ра диэтилдитиокарбамата натрия, 10 *мл* NH_3, 5 капель 0,02 *M* р-ра $K_2Cr_2O_7$ и 7—8 капель р-ра эриохромчерного T (0,5 *г* красителя растворяют в 10 *мл* буферного р-ра и объем доводят спиртом до 100 *мл*) и титруют 0,01 н. р-ром комплексона III до перехода окраски из розовой в зеленую. Перед концом титрования дополнительно прибавляют две капли р-ра индикатора. Для получения более точных результатов по Ca необходимо вести холостой опыт. В. С.

19520. Определение магния в щелочных продуктах. Фотометрический метод с применением тиазола желтого. Кеньон, Оплингер (Determination of magnesium in alkali products. Photometric method using thiazole yellow. Kenyon Ollie A., Oplinger George), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1125—1128 (англ.)

Навеску щел. продукта (технич. $NaHCO_3$, Na_2CO_3, NaOH) 75—160 *г* растворяют в 250 *мл* воды, нейтрализуют 10 н. HCl (за исключением р-ра технич. NaCl) и разбавляют до 500 *мл*. К 25 *мл* полученного р-ра (содержит ~5,8 *г* NaCl, 20—200 γ MgO) добавляют 2 *мл* 2%-ного р-ра 8-оксихинолина, доводят pH р-ра 1 н. NaOH до 7,2, нагревают 15 мин. на водяной бане при 60—70°, охлаждают на ледяной бане и переносят в делительную воронку, доводя объем до 80 *мл*. Оксихинолинаты Al, Fe, Cu, Ni и Mn и не вступивший в р-цию 8-оксихинолин удаляют двукратной экстракцией 10 *мл* $CHCl_3$. К водн. слою добавляют 5 капель конц. HCl (pH р-ра <4) и выпаривают его досуха. К сухому холодному остатку добавляют 1 *мл* 9 н. H_2SO_4 и 50 *мл* 99,5%-ного CH_3OH. Через 30 мин. фильтруют, фильтрат выпаривают досуха, растворяют остаток в 12 *мл* воды + 5 *мл* спирта, фильтруют; доводят до 30 *мл* водой, добавляют 5 *мл* 5%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$, 4 *мл* 0,5%-ного р-ра поливинилового спирта и 5 *мл* 0,01%-ного р-ра тиазола желтого. Смесь разбавляют до 45 *мл* и после 10-минутной выдержки на водяной бане (25 ± 0,5°) добавляют 3,5 *мл* 10 н. NaOH, разбавляют до 50 *мл* и оставляют в указанных условиях еще на 15 мин. Окраска стабильна в течение 30 мин. Поглощение р-ра измеряют в 1-*см* кювете при 540 *мμ* в спектрофотометре Бекмана, модель DU. Нулевую точку устанавливают по дистилл. воде. Контрольный опыт проводят с р-ром, содержащим 0,58 *г* дважды перекристаллизованного NaCl. Содержание Mg определяют по калибровочной кривой. Воспроизводимость результатов ±3%. Погрешность определения 2—5%. М. П.

19521. Спектрографическое определение CaO и MgO в известняке и доломите. Андерсон, Ашенбреннер (Spectrographic determination of CaO and MgO in limestone and dolomite. Anderson L. L., Aschenbrenner B. C.), Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1954, **38**, № 8, 1803—1808 (англ.)

Метод определения CaO и MgO в известняке и доломите основан на оценке отношения интенсивности линий (ИЛ) искрового спектра Ca(Mg) к ИЛ Sr (внутренний стандарт). Фотографирование спектров производили с помощью трехметрового диффракционного спектрографа. Измерив ИЛ Ca (3179,3 A), Mg (2798,0 A) и Sr (3474,9 A), с помощью калибровочной кривой (КК) определяют процентное содержание CaO(MgO) в образце. Для построения КК готовят серию эталонов, смешивая в различных отношениях известняк и доломит. 0,1 *г* эталона или образца растворяют в 8 *мл* 1 н. HCl, нагревают смесь при 60° в течение 45 мин. Р-р охлаждают, разбавляют 1 н. HCl до 10 *мл* и к аликвотной пробе 1 *мл* добавляют 10 *мл* р-ра 10 *г* $SrCl_2$ в 1 *л* 0,1 н. HCl. 0,02 *мл* полученной смеси выпаривают на верхней плоскости нижнего электрода из электролитич. Cu. Для получения воспроизводимых результатов электрод с р-ром до начала спектрографирования помещают в выпариватель. Затем нижний и верхний Cu-электроды закрепляют и начинают обыскривание. Продолжительность обыскривания при использовании вращающегося сектора с 50%-ным светопропусканием 30 сек. Для каждой пробы делают трехкратную экспозицию в интервале 2460—3785 A при ширине щели 50 μ. КК, построенные в осях: lg процентного содержания CaO(MgO)—$ИЛ_{Ca}/ИЛ_{Sr}$ (соответственно $ИЛ_{Mg}/ИЛ_{Sr}$) прямолинейны при 10,3—41,3% CaO и почти прямолинейны при 5—25% MgO. Средняя квадратичная ошибка определения CaO и MgO в синтетич. смесях составляет соответственно ±5,29 и ±5,31%. Два сотрудника успевают проанализировать описанным методом 45 образцов за 8 час. (включая приготовление образцов и расчет). Н. П.

19522. Определение обменного кальция и магния в карбонатных почвах. Таккер (The determination of exchangeable calcium and magnesium in carbonate soils. Tucker B. M.), Austral. J. Agric. Res., 1954, **5**, № 4, 706—715 (англ.)

Метод основан на вымывании обменного Ca и Mg из

XUM

карбонатной почвы 1 н. р-ром NH_4Cl в 60%-ном C_2H_5OH (I), pH которого добавлением NH_4OH доведен до 8,5. Растворимость $CaCO_3$, $MgCO_3$ и доломита в этом р-ре и в освобожденной от воздуха воде (pH 7) почти одинакова. Добавление I к р-ру для вымывания (РВ) не влияет на полноту извлечения обменного Ca и Mg из почвы, но уменьшает растворимость карбонатов. Введение же NH_3 в ВР обусловливает неполноту вымывания Ca и особенно Mg из почвы, не содержащей карбонатов. В то время как р-р вышеуказанного состава, но с pH 7, полностью извлекает обменный Ca и Mg, при вымывании р-ром с pH 8,5 потери составляют соответственно 4 и 10%. Добавление $CaCO_3$ или доломита к некарбонатным почвам не влияет на кол-во обменного Ca и Mg, извлекаемого этим р-ром. Растворимость $CaSO_4$ в р-ре с pH 8,5 незначительна, но в окончательный результат вводят поправку на содержание $CaSO_4$ в вытекающем р-ре. Р-р с pH 9 непригоден для вымывания, так как при его использовании в вытекающий р-р переходит 96% Ca и 76% Mg. Поэтому обменный Ca и Mg извлекают свободным от карбонатов менее щел. р-ром, pH которого по потенциометру или феноловому красному доводят до 8,5. Вымывание ведут в закрытом аппарате, в фильтровальную трубку которого вводят 50 *мл* 60%-ного I, 25 *г* почвы и перемешивают до прекращения выделения воздуха. Часть 60%-ного I сливают и промывают почву р-ром того же состава для удаления растворимых солей, а затем приступают к вымыванию. Аликвотную пробу вытекающего р-ра выпаривают досуха, разрушают NH_4Cl действием разб. HNO_3, снова упаривают досуха, а затем еще 2 раза с конц. HCl. Остаток растворяют в воде и берут аликвотные пробы для определения Ca и Mg (титрованием комплексоном III), Na и K (методом пламенной фотометрии). Результаты определения Ca и Mg в карбонатных почвах описанным способом и методом двукратного вымывания 1 н. NaCl с pH 7 удовлетворительно согласуются. Н. П.

19523. **Титрование кальция и магния в молоке и его фракциях при помощи этилендиаминтетраацетата.** Дженнесс (Titration of calcium and magnesium in milk and milk fractions with ethylenediamine tetraacetate. Jenness Robert), Analyt. Chem., 1953, 25, № 6, 966—968 (англ.)

Для удаления PO_4^{3-}, присутствующего в молоке в значительном кол-ве (соотношение $Ca : P \approx 1 : 1$) и мешающего титрованию р-ром комплексона III (I), применен метод анионного обмена. Пробу молока подготавливают к анализу сухим озолением, мокрым сожжением или осаждением казеина 1 н. HCl (при pH 4—4,1). Аликвотную порцию анализируемого р-ра (10 *мл*) пропускают через колонку дуолита А-4 (7×250 *мм*), предварительно промытую 1 н. CH_3COONa и водой. Затем колонку промывают 2 порциями (по 10 *мл*) воды, к вытекающему р-ру (~ 30 *мл*) прибавляют 1—2 *мл* 1,5 н. NaOH до pH > 10 (по универсальной индикаторной бумажке), 0,2 *г* индикатора (0,2 мурексида растирают с 100 *г* NaCl) и титруют р-ром I (10 *г* I + 2 *г* NaOH растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*). Для определения Mg к ~ 30 *мл* вытекающего р-ра прибавляют 0,5 *мл* боратного буферного р-ра (4 *г* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ растворяют в 80 *мл* воды; 1 *г* NaOH и 0,5 *г* Na_2S растворяют в 10 *мл* воды; р-ры смешивают и разбавляют до 100 *мл*) до pH 8—10 и титруют в присутствии 3 капель р-ра индикатора (1 *г* эриохром черного Т растворяют в смеси 30 *мл* воды и 1 *мл* 1 н. Na_2CO_3 и разбавляют 2-пропанолом до 100 *мл*) р-ром I. При добавлении к 10 *мл* молока 0,92 *мг* Ca или 0,4 *мг* Mg (в форме хлоридов) описанным методом определено 101—103% добавленного Ca и 90—95% Mg. Т. Л.

19524. **Полуколичественный метод капельного анализа на цинк.** Майоров Н. Ф., Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1955, 30, № 2, 192—202

Разработан метод полуколичеств. капельного определения Zn с применением дитизона. Предварительно определяют кол-во карбонатов методом карбонатной съемки. Навеску пробы 1 *г* помещают в кварцевый или фарфоровый тигель и заливают 4 *мл* 10%-ной H_2SO_4. Карбонаты нейтрализуют добавлением 40—50%-ной H_2SO_4. Тигель закрывают часовым стеклом и ставят на песчаную баню для кипячения в течение 10 мин. Затем доливают воду до первоначального объема. После отстаивания каплю вытяжки (диам. 1 *см*) наносят на листок фильтровальной бумаги (беззольные фильтры с синей лентой), который помещают на 15 мин. в аммиачную баню. Затем наносят каплю 0,1—1%-ного р-ра дитизона в $CHCl_3$. Появление малиновой окраски указывает на присутствие Zn. Затем через каждые 15—20 сек. на реакционное пятно наносят последующие капли дитизона той же конц-ии, пока не произойдет гашение, т. е. малиновый цвет пятна не перейдет в зеленый или темно-зеленый. По числу капель р-ра, которое потребовалось для гашения пятна, пользуясь калибровочными кривыми, определяют содержание Zn в р-ре. С помощью этого метода различают конц-ии Zn 0,00005; 0,0001; 0,0005; 0,001; 0,005; 0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0% Н. Г.

19525. **Новые флуоресцентные методы открытия и определения цинка.** Хольцбехер (Nové fluorescenční důkazy a stanovení zinku. Holzbecher Záviš), Chem. listy, 1955, 49, № 5, 684—692 (чеш.)

Исследованы флуоресцентные свойства соединений Zn с салициловым альдегидом (I) и 17 его производными. Чувствительность открытия Zn в 1 *мл* р-ра при pH 6 (ацетатный или боратный буферные р-ры) в пробирке составляет при применении I 1000 γ, его ацетилгидразона (II) или семикарбазона (III) 0,4 γ, фенилсемиоксамазона 0,5 γ, бутирилгидразона, *о*-оксибензоилгидразона и семиоксамазона 0,7 γ, формилгидразона 0,8 γ, тиосемикарбазона 1,5 γ, гуанилгидразона 10 γ, гидразона 30 γ, азина 100 γ, оксима 300 γ; при применении *о*-оксифенилбензотиазола 4 γ, салицилиден-*о*-аминофенола 10 γ, салицилиденанилина 20 γ. К 1 *мл* исследуемого р-ра прибавляли 2 *мл* 0,002%-ного спирт. р-ра реактива и наблюдали флуоресценцию в УФ-свете. Чувствительность открытия Zn на капельной пластинке составляет при применении II и III 0,03 γ в 0,03 *мл*. Для определения Zn предложены II (оптимальное pH 4,2—6) или III (оптимальное pH 5—6,5). Чувствительность понижается в присутствии U(6+), Ni, Co, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, Bi, Sb^{3+}, Sn^{4+}, Be, винной к-ты и особенно Cu^{2+}. Соли Cd, Al, La, Zr, Ca, Mg, а также BO_2^- мешают определению, однако вызванная ими флуоресценция (за исключением Cd) может быть устранена прибавлением 3%-ного р-ра NaF. При определении Zn прибавляют на 5 *мл* исследуемого р-ра 0,50 *мл* 0,01 *M* II или III и измеряют интенсивность флуоресценции при помощи колориметра Любоска (синий фильтр с максим. пропусканием при 445 *мμ*) при освещении ртутной лампой. При применении II можно определить 50—500 γ Zn при pH 3 или 5—50 γ Zn при pH6. Определению 10—300 γ Zn в 50 *мл* р-ра при pH 5 не мешает присутствие до 500 γ Li, Na, K, NH_4^+, Sr и Ba. Калибровочные кривые строят по стандартным р-рам ацетата Zn. Наличие 135 γ Al^{3+} в 50 *мл* р-ра или 1000 γ Fe^{3+} в 50 *мл* р-ра не мешает определению, если к исследуемому р-ру прибавить 1 *мл* 3%-ного р-ра NaF. Погрешность метода от +5,2 до −4,6% в присутствии Fe^{3+} или от +6,5 до −8,0% в присутствии Al^{3+}. Н. Т.

19526. **Полярографическое определение цинка в некоторых алюминиевых сплавах.** Спаленка (Polarografické stanovení zinku v některých slitinach hliníku.

Spálenka Miloš), Hutnické listy, 1955, 10, № 8, 488—489 (чеш.)

Определение производят в аммиачном р-ре без отделения Al. Навеску сплава V-95 1 *г* растворяют в 15 *мл* разб. HCl (1 : 1) и р-р разбавляют до 100 *мл*. При наличии Cu при растворении сплава прибавляют 0,5—3 *мл* 30%-ной H_2O_2. Аликвотную часть 10 *мл* разбавляют до 25—35 *мл*, прибавляют 5 *мл* 40%-ного р-ра NaOH и недолго кипятят. После охлаждения прибавляют 10 *мл* водн. р-ра NH_3 (1 : 1), 2 *мл* насыщ. р-ра Na_2SO_3, 2 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины и смесь разбавляют до 100 *мл*. Полярографируют в атмосфере N_2 или H_2. Для определения Zn в Al-Mg-Si-сплаве навеску 0,5 *г* растворяют в 7 *мл* HCl (1 : 1), прибавляют 5 *мл* воды, 10 *мл* 32%-ного р-ра NaOH и недолго кипятят. К охлажд. р-ру прибавляют 10 *мл* р-ра NH_3 (1 : 1), 1 *мл* насыщ. р-ра Na_2SO_3, 0,5 *мл* р-ра желатины; смесь разбавляют до 50 *мл* и полярографируют методом добавок. Н. Т.

19527. К вопросу о новом способе открытия кадмия в присутствии меди. Водатурский Г. А., Бейдин В. К., Тр. Одесск. технол. ин-та им. И. В. Сталина, 1954, 6, 41—44

Разделение ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} производят кипячением со смесью разб. р-ра едкой щелочи и конц. р-ра NH_4OH до полного исчезновения голубой окраски. Выделившийся осадок CuO отфильтровывают и фильтрат исследуют сероводородом на присутствие иона Cd^{2+}. Способ обеспечивает полное разделение. В. С.

19528. Определение алюминия после отделения мешающих элементов путем электролиза на ртутном катоде. Бибер, Вечержа (Stanovení hliníku po oddelení rušících prvku, elektrolysou na rtutóve kathode. Bieber Boleslav, Večeřa Zdeněk), Hutnické listy, 1955, 10, № 7, 419—421 (чеш.)

Fe, Ni, Co, Cu, Cr, Mo, Zn, Cd и Sn, мешающие определению Al, отделяют электролизом с Hg-катодом в слабокислом (H_2SO_4) р-ре. Соли Mn и Pb выделяются при этом частично на аноде в виде MnO_2 и PbO_2, а частично на катоде. Для определения Al в технич. Fe 1 *г* пробы растворяют в 20 *мл* H_2SO_4 (1 : 9), добавляют несколько капель HNO_3 и выпаривают р-р до SO_3. Прибавляют 100 *мл* воды, отфильтровывают SiO_2 и графит, а фильтрат разбавляют до 250 *мл*. Аликвотную часть (~0,02 *г* Al) нейтрализуют разб. NH_4OH (1 : 1) по метиловому красному, прибавляют 5 капель конц. H_2SO_4, воду до 100 *мл* и производят электролиз в течение ~30 мин. при 2—5а. Из подкисленного р-ра после электролиза (нейтр-ция NH_4OH и прибавление 5 *мл* конц. HCl на 100 *мл* р-ра) выделяют остаток Fe (предварительно окисленный до Fe^{3+}) и Ti прибавлением избытка 2%-ного р-ра купферона. Al осаждают NH_4OH и взвешивают после прокаливания при 1100° в виде Al_2O_3. Mn не осаждается. Продолжительность определения 3 часа. Аналогично определяют Al в латуни и бронзе, отфильтровывая $PbSO_4$ и SnO_2 после растворения пробы в смеси H_2SO_4 и HNO_3. Для определения Al в боксите 0,2 *г* пробы растворяют в смеси ~20 *мл* HF, 1 *мл* конц. HNO_3 и 5—7 капель конц. H_2SO_4. После выпаривания р-ра досуха и прокаливания остаток сплавляют с 5—7 *г* $KHSO_4$. Плав растворяют в H_2SO_4 и производят электролиз для удаления мешающих элементов. Продолжительность определения 4 часа. Н. Т.

19529. Определение алюминия в обычных сталях с применением этилендиаминтетрауксусной кислоты и дихлородиэтилового эфира. Эллиотт, Робинсон (Determination of aluminium in plain steel using EDTA and dichlorodiethyl ether. Elliott C., Robinson J W.), Analyt. Chim. Acta, 1955, 13, № 3, 235—238 (англ.; резюме нем., франц.)

Fe отделяют от Al экстракцией; Al определяют в форме оксихинолината. Для экстракции Fe применяют амилацетат или перегнанный с водяным паром дихлородиэтиловый эфир (I) (первую и последнюю фракции отбрасывают). Преимущества I как экстрагента по сравнению с амилацетатом: 1) уд. вес. I больше, чем у воды, 2) I менее огнеопасен, 3) легко регенерируется промыванием подкисленной водой, 4) менее растворим в сильнокислых р-рах и 5) дешев. Однако I извлекает Fe медленнее, чем амилацетат. Для определения Al 5 *г* стали растворяют в конц. HCl, окисляют конц. HNO_3, добавляют несколько *мл* HF для удаления SiO_2, выпаривают до образования пасты и разбавляют до 50 *мл* при помощи конц. HCl с тем, чтобы кислотность р-ра стала 9 н. по HCl. Р-р взбалтывают с 100 *мл* I. Нижний слой отбрасывают и повторяют экстракцию еще 2 раза. Водн. слой упаривают досуха, не допуская спекания. Остаток растворяют в 1 *мл* 5 н. HCl и р-р разбавляют до 10 *мл*. Отфильтровывают SiO_2, осадок промывают 5%-ной HCl и р-р разбавляют до 50 *мл*. Для отделения Al от Cu, Ni, Mn, Co и других мешающих элементов к р-ру добавляют 2—3 *г* NH_4Cl, кипятят, приливают необходимое для осаждения $Al(OH)_3$ кол-во NH_4OH, кипятят еще 5 мин., отфильтровывают осадок и промывают его 1%-ным р-ром NH_4Cl. Осадок растворяют в конц. HCl, а избыток к-ты удаляют кипячением, р-р разбавляют до ~10 *мл*, добавляют 5 *мл* 0,2 *M* р-ра комплексона III и 2 н. KOH до pH ~11 (универсальный индикатор). Смесь кипятят и приливают несколько капель H_2O_2 для осаждения MnO_2; охлаждают, отфильтровывают осадок $MnO_2 + Fe(OH)_3$, промывают его 1%-ным р-ром KCl и отбрасывают. Фильтрат нейтрализуют, выпаривают до ~20 *мл*, охлаждают до ~60°, добавляют уксуснокислый р-р 8-оксихинолина (с добавкой NH_4OH) до появления желтой окраски и нейтрализуют смесь разб. CH_3COOH. Осадок выдерживают 10 мин. при 60°, отфильтровывают через стеклянный тигель № 4, промывают горячей водой, высушивают при 102—220° и взвешивают $Al(C_9H_6ON)_3$. Погрешность определения 5—30 *мг* Al в искусств. смесях (навеска 5 *г*) $<$ 8%. Н. П.

19530. Затруднения при точном определении малого количества алюминия в стали. Фиала, Касл (Obtíže při přesném stanovení malého množství hliníku v oceli. Fiala Antonín, Kasl J.), Hutnické listy, 1955, 10, № 7, 417—419 (чеш.)

При низком содержании Al в стали ($\leqslant$0,1%) важную роль играет та форма, в которой присутствует Al. Описан способ отбора проб для анализа и отмечено неравномерное распределение Al в стали, которое является причиной значительных затруднений при определении Al, особенно, если его вносят при плавке стали (в кол-ве 0,03% для восстановления). Н. Т.

19531. Фотоколориметрическое определение окиси алюминия в материалах цементной промышленности. Богданова И. В., Завод. лаборатория, 1955, 21, № 9, 1043

Порцию анализируемого р-ра, приблизительно 0,1 н. по HCl, помещают в мерную колбу емк. 50 *мл*, добавляют 1 *мл* 1 н. HCl для предотвращения гидролиза, а затем 1 *мл* 0,5%-ного р-ра аскорбиновой к-ты и 5 *мл* 0,1%-ного р-ра алюминона. После этого доводят до метки буферным ацетатным р-ром (27,2 *г* CH_3COONa растворяют в 100—150 *мл* воды, прибавляют 10,3 *мл* конц. HCl и доводят объем водой до 1 *л*), тщательно перемешивают и, спустя 20 мин., колориметрируют в кювете с толщиной слоя 10 *мм* при зеленом светофильтре. Калибровочную кривую строят, исходя из $KAl(SO_4)_2$, содержащих 10 γ/*мл* Al_2O_3 и 0,1 н. по HCl. При определении Al_2O_3 в материалах, трудно растворимых в к-тах, 0,1 *г* в-ва сплавляют с шестикратным кол-вом Na_2CO_3, плав растворяют в 50 *мл* разб. HCl 1 : 5, отфильтровывают SiO_2. Фильтрат собирают в мерную колбу и отбирают определенное кол-во жидкости в другую мерную колбу емк. 50 *мл*. Р-р нейтрализуют по фенолфталеину 10%-ным NH_3, затем добавляют

0,5 н. HCl до обесцвечивания фенолфталеина и прибавляют 1,3 *мл* 1 н. HCl (избыток). Далее анализ ведут так же, как описано выше. Точность метода мало отличается от точности весового метода. В. С.

19532. Определение алюминия в цинковых сплавах, используемых для литья в матрицах. Мутагути (Determination of aluminum containing in zinc alloy used for die casting. Mutaguchi Mototaka), Rept Cast. Res. Lab., 1955, № 6, 71—74 (англ.)

Интенсивность пламени Ca уменьшается почти линейно с добавлением Al при 20—250 γAl. Добавляют к р-ру, содержащему 200 γ Ca и 3,84 γ Zn последовательно 70, 80, 100, 150, 200 и 250 γ Al, измеряют интенсивность пламени (422, 7 *мμ* ширина щели 0,2 *мм*, давл. O_2 0,91 *кг/см²*, H_2 0,21 *кг/см²*), строят калибровочную кривую в координатах: интенсивность (в %) — содержание Al (в γ/*мл*). При анализе сплава 0,4 *г* пробы обрабатывают 10 *мл* HCl (1 : 1), кипятят, добавляют 2 *мл* р-ра Ca (10 000 γ/*мл*), разбавляют до 100 *мл*, перемешивают, измеряют интенсивность пламени Ca и находят содержание Al по калибровочной кривой А. З.

19533. Спектрофотометрическое определение церия после его окисления двуокисью свинца до четырехвалентного состояния. Гордон, Фейбуш (Spectrophotometric determination of cerium after oxidation to cerium (IV) with lead dioxide. Gordon Louis, Feibush A. M.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1050—1051 (англ.)

Быстрый и точный метод определения небольших кол-в Ce основан на окислении Ce^{3+} в сернокислом р-ре двуокисью свинца (I), восстановлении образовавшегося Ce(4+) р-ром $FeSO_4$ (II), связывании избытка восстановителя в комплекс с *о*-фенантролином (III) и спектрофотометрич. измерении содержания этого комплекса в р-ре. В то время как светопоглощение р-ров окисленного Ce быстро уменьшается, окраска комплекса Fe^{2+} с III при pH 2,5—2,8 устойчива в течение > 72 час. Окраска развивается за 30 мин. I окисляет Ce^{3+} количественно в р-рах, 0,5—6 н. по H_2SO_4. Для определения 20—1000 γ Ce к анализируемой пробе добавляют 2—4 *мл* конц. H_2SO_4, разбавляют до 10—25 *мл*, добавляют 0,3 *г* I, перемешивают и через 5 мин. отфильтровывают I + $PbSO_4$ через тигель А-3 и собирают фильтрат в сосуд с 10 *мл* разб. р-ра II. К смеси приливают 10 *мл* 0,1%-ного р-ра III, добавляют NH_4OH до появления красной окраски, охлаждают, доводят pH до 2,5—2,8 и разбавляют до 100 *мл*. Аналогично приготовляют контрольную пробу (КП). Образцы, содержащие интенсивно окрашенные в-ва, служат КП. Разность светопоглощения анализируемой пробы и КП при 505 *мμ* пропорциональна конц-ии Ce. Молярный коэфф. погашения, как и при определении Fe^{2+} в форме комплекса с III, равен $1 \cdot 10^{-4}$. Редкоземельные элементы и Th не мешают. Мешают Cl^-, Mn и V. Большие кол-ва Ce могут быть окислены пропусканием р-ра через колонку I и затем непосредственно оттитрованы р-ром II. Аналогичный метод применим для окисления и последующего определения других элементов, напр. Mn. Н. П.

19534. Влияние некоторых веществ, присутствующих в пробе, на интенсивность линий молибдена, индия, таллия. Спекторов Л. А., Клавдиенко И. К., Погуляева А. И., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 122—123

Изучалось влияние соединений K, Na, Li, Ba, Sr, Al, Zn, Cd, Hg, Cu, Fe на интенсивность линий Mo, In, Tl в в-вах; MoS_2, $InCl_3$, Tl_2SO_4 при испарении из канала угольного электрода смеси с углем в дуговом разряде переменного тока. Щел. маталлы увеличивают интенсивность линий Mo, остальные элементы ослабляют. Линии In и Tl также усиливаются от K, Na и Li и не меняют интенсивности от остальных металлов. К. Г.

19535. Определение следов редких земель в цирконии. Ионообменное разделение и спектрографическое определение при субмикрограммовых количествах элементов. Хеттел, Фассел (Determination of traces of certain rare earths in zirconium. Ion exchange separation and spectrographic determination of fractional part-permillion amounts. Hettel Henry J., Fassel Velmer A.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1311—1314 (англ.)

Наличие в Zr-деталях конструкции термич. ядерных реакторов малейших примесей редких земель (РЗ) значительно снижает эффективность регенерации и экономичность использования нейтронов. Метод определения РЗ основан на фильтровании через колонку катионита р-ра металлич. Zr в HF с добавкой Y_2O_3 в качестве носителя для РЗ. Zr образует анионы фтороцирконата и проходит колонку дауэкс-50, в то время как РЗ вместе с Y сорбируются катионитом. Приведена схема анализа, включающая вымывание 6 н. HCl, экстрагирование эфиром примесей Fe и Co, осаждение гидроокисей р-ром NH_4OH, осаждение фторидов, повторное переосаждение гидроокисей и, наконец, спектральный анализ фракции, содержащей Y (внутренний стандарт) и РЗ. Колич. обработка опытных результатов показывает, что обычное содержание РЗ в образцах металлич. Zr составляет ~ 0,05 γ/*г* и что для удобства спектрального определения к Y_2O_3 следует добавлять РЗ (0,03—3 γ/*г* из расчета на Zr). Относительная погрешность метода ±10%. В. А.

19536. Определение циркония в его бинарных сплавах с ниобием и танталом. Милнер, Эдуардс (The determination of zirconium in its binary alloys with niobium and tantalum. Milner G. W. C., Edwards J. W.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 3, 230—234 (англ.; резюме нем., франц.)

Метод основан на комплексометрич. титровании Zr(4+) комплексоном III после отделения основной массы Nb + Ta экстракцией метилизобутилкетоном (I) и дополнительной очистки Zr от остатков Nb+Ta аммиачным осаждением $Zr(OH)_4$ в присутствии H_2O_2. Коэфф. экстракции Ta, Nb и Zr из р-ра, 10 *M* по HF и 6 *M* по H_2SO_4, соответственно составляет > 250, 67 и $2,5 \cdot 10^{-2}$. Поэтому при больших отношениях Nb : Zr или Ta: Zr в испытуемом образце после одной экстракции необходима дополнительная очистка Zr путем получения растворимых в аммиачной среде перекисных комплексов Nb и Ta. Для экстракции используют I, насыщенный смесью, 10 *M* по HF и 6 *M* по H_2SO_4. Навеску сплава (5—100 *мг* Zr) растворяют при нагревании в 20 *мл* HNO_3 (1 : 1), добавляя по каплям 40%-ную HF. К р-ру в Pt-чашке добавляют 15 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и смесь упаривают до появления дыма. После охлаждения добавляют 10 *мл* 40%-ной HF, перемешивают и р-р переносят в полиэтиленовую делительную воронку, промывая чашку 7,5 *мл* H_2SO_4 (1 : 9). К р-ру добавляют 25 *мл* I, приготовленного вышеописанным способом, и встряхивают 5 мин. Водн. фазу сливают в Pt-чашку; туда же добавляют 10 *мл* р-ра, полученного при промывании I в делительной воронке. Промывной р-р готовят разбавлением 435 *мл* 40%-ной HF + + 334 *мл* конц. H_2SO_4 до 1 *л*. Р-р в Pt-чашке упаривают почти до выделения дыма, добавляют по каплям HNO_3 для окисления органич. в-в, а затем продолжают выпаривание до появления дыма H_2SO_4 и еще 10 мин. Р-р охлаждают, разбавляют, переносят в центрифужную пробирку и разбавляют до 100 *мл*. Пробирку помещают в ледяную баню и приливают при помешивании конц. NH_4OH до щел. р-ции по лакмусу. В присутствии Ta р-р нагревают до 30°, добавляют 5 *мл* разб. H_2O_2 (1 : 100), перемешивают 5 мин. и центрифугируют.

Центрифугат фильтруют, промывают осадок 2%-ным р-ром NH_4Cl, снова центрифугируют и промывную жидкость отфильтровывают. Осадок растворяют в 20 *мл* горячей HCl (1 : 1), переносят р-р в стакан и промывают над ним фильтр с остатками горячей 20%-ной HCl. Р-р кипятят 10 мин., охлаждают, добавляют избыток 0,001 *M* р-ра комплексона **III**, ,3 *г* CH_3COONH_4 и доводят pH до 5—6. Р-р кипятят 2 мин., охлаждают, добавляют 0,2 *г* салициловой к-ты и титруют 0,1 *M* $FeCl_3$ до появления неисчезающей коричневой окраски. В присутствии 100-кратного кол-ва Nb 4,95 *мг* Zr определены с погрешностью 2,6%. В присутствии 20-кратного избытка Nb или 3-кратного по весу избытка Ta удовлетворительные результаты дает 2-кратное осаждение $Zr(OH)_4$ вышеописанным способом. Такая обработка позволяет обойтись без экстракции. Н. П.

19537. **Быстрый метод определения микрограммовых количеств германия.** **Стрикленд** (A rapid method for the determination of microgram quantities of germanium. Strickland E. H.), Analyst, 1955, **80**, № 952, 548—551 (англ.)

Описан быстрый и точный метод определения Ge в рудах. Анализируемый материал переводят в р-р при помощи сиропообразной H_3PO_4. После добавления конц. HCl германий экстрагируют четыреххлористым углеродом, выделяют его из экстракта в форме триоксалатогерманиевой к-ты, оксалаты разрушают и Ge определяют колориметрически ацетатом хинализарина в р-ре с pH 5, забуференном оксалатом аммония и щавелевой к-той. Метод практически свободен от помех; продолжительность определения менее 2 час. В. С.

19538. **Химия тория. Спектрофотометрическое определение тория в виде комплекса с 5,8-диокси-1,4-нафтохиноном.** **Мёллер, Текоцкий** (The chemistry of thorium. Spectrophotometric determination of thorium as the naphthazarin complex. Moeller Therald, Tecotzky Melvin), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1056—1058 (англ.)

Существенным преимуществом предлагаемого метода является значительное различие спектров поглощения (СП) спирт. р-ров 5,8-диокси-1,4-нафтохинона (I) и образуемого им комплекса с Th(4+). СП 10^{-5} *M* р-ров Th(4+) + I с молярным отношением компонентов 3 : 1; 2 : 1; 1 : 1; 1 : 2 и 1 : 3 настолько сходны между собой, что можно предположить образование лишь одного комплекса в р-ре. Отношение I : Th (4+) в комплексе найдено методом непрерывных изменений и равно 2 : 1. Опыты электромиграции указывают на положительный заряд комплексных ионов. В соответствии с ионным характером комплекса он не экстрагируется такими неполярными р-рителями, как эфир, бензол, CCl_4, $CHCl_3$, метилциклогексан и петр. эфир с высокой т-рой кипения. Частицы комплекса не проникают через коллодийную мембрану и флокулируют при действии электролитов. Колл. характер частиц комплекса авторы связывают с образованием полимеров. Вследствие коллоидообразования константы устойчивости комплекса, которые ранее описанным методом ((Martell A. E., Calvin M., Chemistry of the metal chelate compounds, New York, 1952, 98—99) найдены равными 1,1 : 10^8 и 9,6·10^8, являются приближенными. СП 0,002 *M* р-ра I в абс. спирте имеют максимумы поглощения при 4875 и 5166 A и перегиб при 5500 A. При добавлении водн. р-ра $Th(NO_3)_4$ р-р I окрашивается в фиолетовый или пурпурный цвет. По этой окраске можно обнаружить Th при конц-ии 0,001 *мг/мл*. СП р-ра комплекса имеет максимум поглощения при 5700 и 6185 A и перегиб при 5375 A. Светопоглощение комплекса в течение нескольких часов не изменяется и не зависит от молярного отношения I : Th в интервале от 2 : 1 до 10 : 1. Закон Бера точно выполняется в интервале конц-ий 2·10^{-6}—66·10^{-6} при 5700, 6100 и 6200 A. Метод с успехом применен для определения 7·10^{-6}—126·10^{-6} *моль/л* Th в присутствии 2—3,5-кратного молярного избытка I и в отсутствие примесей. Редкоземельные элементы, UO^{2+}, ZrO^{2+}, TiO^{2+} и Th(4+) дают с р-ром I комплексы,[2] имеющие сходные СП. Поэтому описанный метод пригоден для определения Th только после его отделения от указанных элементов. Авторы полагают, что после отделения Th от редкоземельных элементов путем экстракции окисью мезитила метод можно использовать для определения Th в монаците. Н. П.

19539. **Потенциометрическое титрование нитратов тория и церия с применением стеклянного электрода.** **Бань Гуань, Сю Дун-мин** (Potentiometric titration of thorium and cerium nitrates with glass electrode. Pan Kuan, Hseu Tong Ming), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 5, 309—312 (англ.)

На кривых потенциометрич. титрования (ПТ) 0,001 *M* водн. р-ра $Th(NO_3)_4$ (I) 0,01 *M* р-ром $Na_2C_2O_4$ или $(NH_4)_2C_2O_4$ с применением стеклянного электрода в качестве индикаторного имеются 4 точки перегиба. Первая находится при pH 4,24—4,31 и отвечает полному осаждению диоксалата Th. Молярное отношение $[C_2O_4^{2-}] : [Th^{4+}]$ *R* в этой точке равно 1,9. Дальнейшее добавление осадителя ведет к постепенному растворению осадка, заканчивающемуся при *R* = 6 : 1. Растворение сопровождается образованием комплексных оксалатов Th; отвечающие им 2-я, 3-я и 4-я точки перегиба соответственно находятся при *R* 3, 4 и 6. Кривые ПТ 0,001 *M* р-ра I в 0,5 *M* $NaClO_4$ также имеют 4 точки перегиба, но лежат в более кислой области. Вследствие полимеризации и адсорбции точки перегиба кривых ПТ 0,001 *M* р-ра I и 0,001 *M* р-ра $Ce(NO_3)_3$ р-ром NaOH находятся соответственно при *R* 3,7 и 2,9 (pH 6,7 и 8,4), т. е. до достижения нормальных стехиометрич. отношений между катионами металлов и гидроксильными группами. При осаждении гидроокисей из 0,5 *M* по $NaClO_4$ р-ра полимеризационные и адсорбционные явления не имеют места и точки перегиба кривых ПТ смещаются к *R* = 4 (для Th^{4+}) и *R* = 3 (для Ce^{3+}). pH начала осаждения гидроокисей Th и Ce из 0,001 *M* водн. р-ром их нитратов равен соответственно 4,34 и 7,32. При титровании смеси нитратов Th и Ce р-ром NaOH pH коагуляции $Ce(OH)_3$ почти не изменяется, а $Th(OH)_4$ — заметно понижается. Хотя это смещение pH начала осаждения благоприятствует потенциометрич. определению обоих элементов при их одновременном присутствии, ПТ дает правильные данные только после умножения эксперим. результатов на факторы 4/3,7 для Th и 3/2,9 для Ce. Те же факторы применяют при определении элементов в р-рах их чистых солей методом ПТ р-ром NaOH. Н. П.

19540. **Колориметрическое определение олова с помощью дитиола.** **Овенстон, Кеньон** (The absorptiometric determination of tin by means of dithiol. Ovenston T. C. J., Kenyon C.), Analyst, 1955, **80**, № 952, 566—567 (англ.)

К 10 *мл* р-ра, содержащего $\leqslant$ 0,25 *мг* Sn (0,5 н. по HCl), приливают в указанной последовательности 1 каплю тиогликолевой к-ты, 2 *мл* конц. HCl, 0,5 *мл* 1%-ного р-ра лорола (Na-соль лаурилсульфата) и 1 *мл* свежеприготовленного р-ра дитиола (0,125%-ный р-р в 1%-ном водн. р-ре NaOH), перемешивая после добавления каждого реактива. Колбу помещают в водяную баню (60°) на 10 мин., охлаждают, содержимое ее разбавляют до 20 *мл* и сравнивают с эталоном (нулевой р-р готовят аналогично). Изучено влияние защитного коллоида; показано, что лорол обладает преимуществами по сравнению с другими защитными коллоидами (типол и беллоид). А. З.

19541. **Полярографическое определение небольших количеств свинца в окиси титана. Белоглавек, Вобора** (Polarografické stanovení malých množství olova v kysličníku titaničitém. Bělohlávek Otakar, Vobora Jiří), Hutnické listy, 1955, 10, № 8, 487—488 (чеш.)

Метод основан на выделении Pb в виде PbS, переводе последнего в р-р и полярографировании. Навеску (5 *г*) анализируемой окиси титана сплавляют при 700—800° с 35 *г* очищ. $KHSO_4$, плав растворяют в 300 —400 *мл* 20%-ного р-ра цитрата аммония и подкисляют HCl (1 : 1). Р-р разбавляют до 600 *мл* и насыщают H_2S при 70—80° в течение 45—60 мин. Смесь нагревают с бумажной массой на водяной бане, фильтруют и осадок промывают сероводородной водой, а затем 10%-ным р-ром NaOH для удаления Sb. Полученный PbS растворяют в смеси 10 *мл* HCl с 2—3 *мл* 5%-ного р-ра $KClO_3$, кипятят, прибавляют 3 *г* NaCl, 5 *мл* 5%-ного р-ра желатины и разбавляют до 50 *мл*. Полярографируют при чувствительности. $^1/_3$ или $^1/_{15}$ в интервале от 0 до —0,6 *в* (волна Pb появляется в интервале от —0,4 до —0,45 *в*). Погрешность метода ±0,001%.
Н. Т.

19542. **Аналитическая химия ниобия и тантала. Отделение железа и марганца от земельных кислот. Хиски, Бейтик** (Analytical chemistry of niobium and tantalum. Separation of iron and manganese from the earth acids. Hiskey C. F., Batik A. L.), Analyt. Chem., 1953, **25**, № 5, 823—825 (англ.)

При выделении Fe и Mn в форме сульфидов в присутствии тартрата аммония после сплавления ниобитов или танталитов с $K_2S_2O_7$ суммарный выход Fe_2O_3 и Mn_3O_4 является удовлетворительным при Fe : Mn > 15, но результаты определения Mn ошибочны. Проведены опыты по маскировке Fe и Mn с помощью комплексона III и двух производных иминодиуксусной к-ты — хель 242 и хель 153, выпускаемых, соответственно, в форме 43%-ного р-ра и порошка. Навеску 0,2 *г* смеси окислов (50% Ta_2O_5,33,5% Nb_2O_5 и 16,5% TiO_2) сплавляли с 2,5 *г* $K_2S_2O_7$, плав охлаждали, добавляли несколько *мл* конц. H_2SO_4 и нагревали до растворения окислов. После охлаждения разбавляли до ~ 40 *мл* ледяной водой, добавляли определенные кол-ва стандартных р-ров $NH_4Fe(SO_4)_2$ и (или) $MnSO_4$ (соответственно 0,0203 *г* Fe_2O_3 и 0,0198—0,0206 *г* Mn_3O_4), вводили карбонат гуанидина до pH ~ 12 и различные кол-ва комплексообразователей. После непродолжительного кипячения р-р фильтровали, окислы прокаливали и взвешивали. Fe и Mn определяли в осадке роданидным методом и окислением до MnO^-_4. Наилучшие результаты (< 0,1% Fe_2O_3 и Mn_3O_4 в осадке) получены при употреблении смеси из 35 *мл* 5%-ного р-ра комплексона III, 20 *мл* 5%-ного р-ра хель 153 и 1 *мл* хель 242 на ~ 250 *мл* р-ра. При употреблении указанных комплексообразователей по отдельности в осадке обнаружено 0,0167—0,0193 *г* Fe_2O_3 и 0,0031—0,0198 *г* Mn_3O_4. Эффективность смеси комплексообразователей не зависит от кол-ва земельных окислов и от содержания Fe и Mn в интервале 0—100 %. Sn количественно удерживается в фильтрате; только часть Zr (60—90% от общего кол-ва) маскируется вместе с Fe и Mn, вследствие чего описанный метод неприменим для анализа концентратов, в которых Zr является основным компонентом.
Т. Л.

19543. **Фотометрическое определение ниобия и тантала в стали. Эдер** (Die photometrische Bestimmung von Niob und Tantal im Stahl. Eder Alois), Arch. Eisenhüttenwesen, 1955, **26**, № 8, 431—435 (нем.)

Метод основан на образовании растворимых окрашенных комплексов Nb и Ta с пирогаллолом (I) при различных значениях pH (7,5 для Nb и 2,25 для Ta.) Интенсивность окраски повышают добавлением Na_2SO_3 (для Nb) и $(NH_4)_2C_2O_4$ (для Ta). Оптимальная т-ра р-ций 15—20°. Схема анализа стали. Растворение навески в царской водке, разложение остатка карбидов при помощи H_2SO_4 и HNO_3, выделение осадка Nb и Ta аммиаком с одновременным переводом Mo в р-р, удаление Fe, Cr и других мешающих элементов, прокаливание осадка с $K_2S_2O_7$, растворение плава, добавление Na_2SO_3 + I (для Nb) и $(NH_4)_2C_2O_4$ + I (для Ta) и фотометрирование р-ров. Для определения Nb к 5 *мл* р-ра добавляют 1%-ный р-р Na_2SO_3 и 2,5 *г* I. После растворения I при перемешивании р-р разбавляют до 50 *мл*. Через 3 мин. измеряют поглощение р-ра в 2-*см* кювете. Для определения Ta к 5 *мл* р-ра добавляют 5 *мл* р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$ (1,1 н. H_2SO_4 насыщают $(NH_4)_2C_2O_4$) и 1,2 *г* I. По растворении последнего р-р без дальнейшего разбавления фотометрируют на фотометре Пульфриха с нитра-лампой и фильтром S 43. Содержание Nb и Ta вычисляют по калибровочным кривым, построенным по р-рам чистых Nb_2O_5 и Ta_2O_5. Влияние Ti устраняют добавлением 1,5%-ного р-ра H_2O_2. Описанный метод рекомендуется для определения Nb и Ta в Fe - Nb - Ta-сплавах, рудах и шлаках.
Ц. Ф.

19544. **Кондуктометрическое титрование висмута при помощи пирогаллола. Дрэгулеску, Лазэр-Жуку** (Dozarea conductometrica c bismutului cu pirogalol. Drăgulescu C., Lazăr-Jucu D.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Baza Timişoara, 1955, **1**, № 1-4, 35—41 (рум.; резюме русс., франц.)

Висмут титруют кондуктометрически в р-ре многоатомного спирта (маннит или глицерин) р-ром пирогаллола.
В. С.

19545. **Стабильность 1,5-дифенилкарбогидразида, колориметрического реактива для хрома, в различных растворителях. Юрон** (Stability of colorimetric reagent for chromium, s-diphenylcarbazide, in various solvents. Urone Paul F.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 8, 1354—1355 (англ.)

Стабильность 0,25%-ных р-ров 1,5-дифенилкарбогидразида (I), колориметрич. реактива для Cr (6+), в различных р-рителях определяли в пределах до 100 суток после хранения при 4° в холодильнике или при ~ 18° на дневном свете. После добавления 0,5 *мл* р-ра I к р-ру 5 γ Cr(6+) в 10 *мл* 0,2 н. H_2SO_4 полученный р-р фотометрировали при 540 *мμ* в 10-*мм* кювете. Установлено, что стабильность р-ров I в неводн. р-рителях выше, чем в содержащих воду. Хранение при 4° мало улучшает стабильность р-ров I. При продолжительном хранении окраска р-ров изменяется из бесцветной или слабожелтой в темнокоричневую или оранжево-красную вследствие окисления I до карбазона. Р-ры I в этилацетате и ацетоне высокой чистоты (слегка подкисленном) хранят в течение нескольких месяцев. Р-ры I в метилэтилкетоне, монометиловом эфире этиленгликоля, изопропиловом спирте и аналогичных р-рителях пригодны до 1—2 недель. Как правило, отсутствие воды, щел. в-в и окислителей значительно увеличивает срок пригодности р-ров I. Следует избегать применения CH_3OH, C_2H_5OH и р-рителей, содержащих следы воды или щел. примесей, так как их поглощение значительно изменяется уже в течение первых суток.
Б. З.

19546. **Исследование процесса выделения урана с помощью радиоизотопов. Выделение урана методом распределительной хроматографии на фильтровальной бумаге при помощи 2-метилтетрагидрофурана. Рон, Томасон** (Radioisotopic study of uranium separations. Separations by filter-paper partition chromatography with 2-methyltetrahydrofuran.

ХИМ

Raaen Helen P., Thomason P. F.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 6, 936—944 (англ.)

Для изучения процесса отделения микроколичеств U (6+) от 31 металла методом распределительной хроматографии на фильтровальной бумаге с помощью 2-метилтетрагидрофурана (**I**) использованы радиоактивные изотопы. Авторадиография хроматограмм установила эффективность выделения U. Градиент сорбции выделенного U^{233} определен измерением α-счета хроматограмм. Колич. удаление 0,5γ U^{233} с полоски бумаги продемонстрировано тем же самым методом. Хроматографированы кол-ва U^{233} порядка 0,02 γ. Максим. концентрирование полосы U^{233} было достигнуто при 1,75-часовом вымывании насыщ. водой (при 25°) **I**, содержащим 2,5% (по объему) конц. HNO_3. Среднее значение R_f для U^{233} составляет 0,95. Радиоизотопы Ru^{106}, Rh^{106}, W^{185} не были полностью отделены от U^{233}. Поведение Sn^{113} и Sb^{124} требует дальнейшего изучения. Поведение Hg^{203} аналогично поведению U^{233}. Р-р для вымывания готовили следующим образом: **I** взбалтывали с большим избытком воды и выдерживали в контакте с водой при 25 ±2° после разделения фаз. Отбирали аликвотную порцию из органич. слоя и добавляли к ней требуемое кол-во конц. HNO_3. Для хроматографии использовали полоски фильтровальной бумаги длиной в 325—355 *мм*, шириной 19 *мм*. Исследуемый р-р наносили в виде линии на расстоянии 89 *мм* от конца полоски. Пятно высушивали на воздухе. Полоску перегибали на расстоянии 51 *мм* от того же конца, помещали вертикально в стеклянном цилиндре и конец полоски опускали в лодочку с вымывающим р-ром. На дно цилиндра помещали 10 *мл* р-ра **I** или воды, и цилиндр закрывали пробкой. После хроматографирования бумажную полоску высушивали и прижимали к листу рентгеновской пленки. Полоски находились в контакте с пленкой 16—65,5 часа. Положение радиоизотопов определяли после проявления пленки по темным пятнам. Для α- счета бумажку разрезали на полоски шириной 12,7 *мм*. α-Счет вели на пропорциональном α-счетчике с 52%-ной геометрией счета. Л. Ч.

19547. Микроколичественное хроматографическое разделение на бумаге вольфрама, хрома, ванадия, молибдена и железа. Лакур (La séparation chromatographique quantitative sur papier à l'échelle du microgramme de tungstène, du chrome, du vanadium, du molybdène et du fer. Lacourt A.), Ind. chim. belge, 1955, **20**, № 4, 399—414 (франц.)

В результате хроматографирования ранее описанным методом (РЖХим, 1956, 1138) Fe и Mo отделяют от W, V, Cr, которые остаются на линии старта. Для определения W одновременно готовят 2 хроматограммы сравнения, нанося на каждую полоску бумаги по 10 γ W. После высушивания хроматограмм выделяют участок бумаги длиной 4,5 *см* и в течение 2 час. вымывают W 2%-ным р-ром KOH. Определение W выполняют ранее описанным методом (Bickford C. F. и др., J. Amer. Pharmac. Assoc., 1948, **37** (7), 255; РЖХим, 1955, 43253). При использовании диаграмм для спектрофотометрич. анализа W, выделенный хроматографически из смеси с другими элементами, определяют с точностью ±2%. Cr вымывают после хроматографирования (РЖХим, 1955, 43182) 2 н. р-ром H_2SO_4 и определяют по интенсивности окраски его соединения с дифенилкарбазидом (Saltzmann B. E., Analyt. Chem., 1950, **24** (10), 1317). Средняя квадратичная погрешность определения Cr после его хроматографич. отделения от других элементов ⩽ ±1,8%. После хроматографирования пробы, содержащей Fe, W, Mo и V (РЖХим, 1956, 4163), последний определяют титрованием или фотометрированием пятна. Если разделение производили методом распределительной хроматографии, то вместе с V остается и Cr, мешающий титрованию. В этом случае для определения пользуются фотометрич. методом (РЖХим, 1956, 4163). Титрование V (5+) на бумаге основано на образовании в нейтр. среде вишнево-красной окраски при действии спирт. р-ра дифенилкарбазида. Подобную окраску дает в тех же условиях $Pb(NO_3)_2$. По мере добавления $Pb(NO_3)_2$ вишнево-красная окраска V-содержащего пятна сначала ослабляется, достигает минимума, а затем начинает возрастать в присутствии избытка $Pb(NO_3)_2$. Воспроизводимость определения 10 γ хроматографированного V методом титрования составляет ±4—5%. Mo определяют или титрованием на бумаге (Lacourt A. и др., C. r. Acad. sci., 1952, **234**, 2365) или фотометрически в водн. вытекающем р-ре после добавления KSCN и ацетона (Ellis R., Olson R. V., Analyt. Chem., 1950, **22**, 328). Последним способом 10 γ Mo определяют с погрешностью ~ ±1%. Н. П.

19548. Применение 1,2-диоксибензолдисульфоновой-3,5 кислоты при полярографическом определении марганца. Долежал, Адам (Anwendung der 1,2-dihydroxybenzol-3,5-disulfonsäure bei der polarographischen Bestimmung des Mangans. Doležal J., Adam J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 4, 985—988 (нем.; резюме русс.)

См. РЖХим, 1955, 52176.

19549. Раздельное полярографическое определение окислов марганца различной валентности. Фихтенгольц В. С., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 9, 1036—1038

Трехвалентный марганец определяют полярографически в сернокислом р-ре $K_4P_2O_7$ при потенциале 0 *в*. Найдены оптимальные условия растворения окислов марганца (MnO, Mn_3O_4, Mn_2O_3) в сернокислом р-ре $K_4P_2O_7$. Установлено, что MnO_2 в этих условиях практически нерастворима. Для определения MnO_2 последнюю растворяют в смеси H_2SO_4 и $H_2C_2O_4$, удаляют к-ты и полярографируют в 0,1 н. р-ре K_2SO_4 без удаления O_2. В. С.

19550. Способ быстрого определения марганца в ферромарганце, купромарганце, алюминиймарганце, чугуне и сталях с 12—14%-ным содержанием марганца.— (Rapid estimation of manganese in ferro-manganese, cupro-manganese, aluminium-manganese, spiegel and steels with 12 to 14 per cent.—), Foundry Trade J., 1955, **98**, № 2026, 726 (англ.)

Навеску сплава растворяют в смеси к-т, Mn^{2+} окисляют $(NH_4)_2S_2O_8$ до MnO_4^- в присутствии H_3PO_4 и катализатора $AgNO_3$. Избыток $(NH_4)_2S_2O_8$ разрушают кипячением и MnO_4^- титруют при ~70° стандартным р-ром $Na_2C_2O_4$. Расчет ведут по ф-ле: x (в %) $= 0{,}22n/M$, где n — объем 0,2 н. $Na_2C_2O_4$ (в *мл*), M — навеска (в *г*). А. Б.-З.

19551. Новые заменители реактива Циммермана — Рейнгардта. Сомасундарам, Сурьянараяна (New substitutes for the Zimmermann — Reinhardt reagent. Somasundaram K. M., Suryanarayana C. V.), J. Indian Chem. Soc., 1955, № 1, 45—48 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 22172

19552. Полярографический метод определения железа и меди в органических веществах. Бружа (Dozarea polarografică a fierului şi cuprului în substanţele organice. Bruja Nicolae). Rev. chim., 1955, **6**, № 6, 318—320 (рум.; резюме русс.)

Навеску органич. в-ва ~1 *г* сжигают в присутствии 1 *мл* H_2SO_4, удаляют SO_3, остаток обрабатывают 1 *мл* HNO_3 и прокаливают 1,5—2 часа при 650—700°. Золу растворяют в 20%-ной HCl, фильтруют, р-р разбавляют до 25 *мл* и 2 *мл* полученного р-ра смешивают с

XUM

2 *мл* фона (насыщ. р-р $K_2C_2O_4$ + 5 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины) и полярографируют. Т. Л.

19553. **Исследование метода одновременного определения железа и кремния в алюминии. Берту** (Evolution d'un mode opératoire dosage simultané du fer et du silicium dans l'aluminium. Berthoux Jean), Congr. internat. aluminium, 1954, 1, juin, 199—203 (франц.; резюме англ.)

Пользуясь обычными способами определения Si (в форме желтого кремнемолибденового комплекса) и Fe (в форме комплекса Fe (2+) с ортофенантролином) можно при соблюдении ряда условий достигнуть значительной экономии во времени и снизить расходы. Навеску 250 *мг* подвергают щелочному разложению (5 *мл* 5 н. NaOH) в Ag-тигле, остаток вымывают из тигля водой (~ 50 *мл*) и растворяют в 5 н. HNO_3 (20 *мл*); аликвотную порцию р-ра 50 *мл* употребляют для фотометрич. определения Si (при 360 *мμ*). Присутствие Fe в р-ре обусловливает дополнительное поглощение, пропорциональное конц-ии Fe и не зависящее от конц-ии Si (до 0,50% Si). Для введения поправки пользуются поправочной кривой конц-ия Fe — конц-ия Si (в %), снятой при 360 *мμ* в 1-*см* кювете. При 0,05—0,5% Si погрешность ±0,01%. Для определения Fe к 50 *мл* азотнокислого р-ра прибавляют смесь буферного р-ра, восстановителя и ортофенантролина. На 500 γ Fe (1% Fe в металле) употребляют 5 *мл* смешанного реактива [ортофенантролин (2,5 *г/л*), CH_3COOH (120 *мл/л*), CH_3COONH_4 (280 *г/л*), $NH_2OH \cdot HCl$ (100 *г/л*]. При 0,05—0,5% Fe погрешность 0,01%. Калибровочная кривая (λ 435 *мμ*) прямолинейна при ⩽ 0,6% Fe. Экономия во времени составляет 46%, экономия средств 27%. Рабочее время лаборанта, при правильном размещении лабораторного оборудования, используется на 80%. Т. Л.

19554. **Быстрое определение кобальта в легированных сталях методом с тетрафениларсонием. Пепковиц, Марли** (Rapid determination of cobalt in alloy steels by the tetraphenylarsonium method. Pepkowitz Leonard P., Marley Jack L.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1330—1331 (англ.)

Для определений Co в легированных сталях типа 18-8 применен незначительно измененный метод с тетрафениларсонием (Potratz H. A., Rosen J. M., Analyt. Chem., 1949, **21**, 1276; Affsprung H. E. и др., Analyt. Chem., 1951, **23**, 1680). Для указанных материалов среднее расхождение результатов ±0,001%. Метод рекомендуется для определения Co в нержавеющих сталях и в других материалах. Л. Х.

19555. **Кулометрическое определение никеля и кобальта. Лингейн, Пейдж** (Coulometric determination of nickel and cobalt. Lingane James J., Page John A.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 3, 281—287 (англ.; резюме нем., франц.)

Метод основан на различии потенциалов (E) выделения Ni и Co на Hg-катоде из водно-пиридиновых р-ров. В испытуемый р-р погружают Ag или Pt-анод. В первом случае в качестве деполяризатора используют хлорид или бромид, во втором — гидразин (I). В ячейку наливают индиферентный электролит (ИЭ), пропускают ток N_2 и удаляют из р-ра восстанавливающиеся примеси путем электролиза при E катода —1,20 *в* (по отношению к насыщ. каломельному электроду) (КЭ) в течение 30—60 мин. Затем с помощью потенциостата устанавливают E, необходимый для выделения Ni или Co, добавляют анализируемый р-р и в условиях автоматич. контроля продолжают электролиз до уменьшения тока до постоянного миним. значения. Оба катиона восстанавливаются на Hg-капельном электроде необратимо, если в качестве ИЭ служит 1 *M* р-р пиридина (II) + 0,5 *M* Cl^-. Полярографически определенные E выделения в интервале pH 4—9 практически постоянны. При этих значениях pH оптимальный E для отделения Ni от Co составляет — 0,95 *в*. Co выделяют при —1,20 *в*. При работе с Ag-анодом в качестве ИЭ применяют 1 *M* р-р II, содержащий 0,5 *M* Cl^-. Поправку на фон вводят в предположении, что последняя равна остаточному току в конце электролиза. В интервале pH 5,3—9,3 для Ni это предположение выполняется; средняя погрешность определения 20,9—208,6 *мг* Ni составляет ±0,5 *мг*. При pH < 6 ошибка определения Co достигает 18%, так как в этих условиях указанное предположение не выполняется. При pH > 6,4 погрешность определения 20,6—102,9 *мг* Co составляет ± 0,4 *мг*. При одновременном присутствии Ni и Co выделяют электролизом с Ag-анодом из р-ра с pH 9,0—9,1; оба элемента определяют с погрешностью менее 1%. При электролизе с Pt-анодом в качестве ИЭ применяют 1 *M* р-р II с добавками 0,30 *M* Cl^- + 0,20 *M* сульфата I. При pH > 6 оба металла образуют с I комплексы; E выделения Ni и Co из этих комплексов на ~ 0,2 *в* отрицательнее, чем у соединений Ni и Co с II. В присутствии I и II комплексы обнаруживают раздельные полярографич. волны в интервале pH 6—8. В ИЭ указанного состава Ni удовлетворительно определяют при pH 5,2—7,2. Во избежание каталитич. восстановления H^+, pH р-ра при определении Co должен превышать 6,3. Поскольку в результате анодного окисления I освобождаются ионы H^+, pH исходного р-ра доводят до 7,0±0,2. Ni выделяют при E катода —0,95 *в*, Co — при —1,20 *в* по отношению к насыщ. КЭ. Средняя ошибка определения 18—105 *мг* Ni и 18—103 *мг* Co при одновременном присутствии обоих элементов составляет ± 0,4 *мг*. Последовательное определение обоих элементов длится 4—6 час. Описанный метод пригоден для получения соединений Ni, свободных от Co и для очистки соединений Co от Ni. Н. П.

19556. **Комплексометрическое титрование никеля в присутствии кобальта и некоторых других металлов. Флашка, Пюшель** (Die komplexometrische Titration von Nickel neben Kobalt und einigen anderen Metallen. Flaschka H., Püschel R.), Z. analyt. Chem., 1955, **147**, № 5, 354—360 (нем.)

К р-ру соли никеля добавляют избыток комплексона III, который оттитровывают при pH 2 (после охлаждения льдом) р-ром $Bi(NO_3)_3$ в присутствии пирокатехинового фиолетового. Определению Ni не мешают щел. и щел.-зем. металлы, Mn, Zn, Cd, Co, Hg, Cu, Cr, Pb, As, Ag, Tl. Вместе с Ni определяются Fe, In, Ga, Bi и Th. Мешают Al и Sb. Описан метод определения Ni и Co в одном р-ре. Указано на возможность путем комбинации описанного и известных комплексометрич. методов определять в р-ре три (и более) металла. Ошибка титрования составляет 1—2 капли 0,05 *M* р-ра. В. С.

19557. **Разделение и определение металлов платиновых рудных жил методом распределительной хроматографии на бумаге. Фурнье** (Séparations et dosages des métaux de la mine du platine par la méthode de la chromatographie de partage sur papier. Fournier Robert), Rev. métallurgie, 1955, **52**, № 8, 596—602 (франц.)

Для разделения Pd, Rh и Pt применен метод восходящей одномерной хроматографии на бумаге ватман № 1. Р-р Pt и Pd для хроматографирования получают растворением металлов в царской водке. Родонитрит аммония переводят в хлорид действием HCl. В 0,01 *мл* р-ров содержится 5—250 γ платиновых металлов. 0,01 *мл* анализируемого р-ра с помощью микропипетки наносят на полоску бумаги шириной 2 *см* и длиной 40 *см*. Конец полоски погружают в подвижный р-ритель (ПР), который готовят насыщением бутанола смесью 10 *мл* HCl, 10 *мл* HNO_3 и 80 *мл* H_2O. В камеру для

XUM

хроматографирования, представляющую собой 6-*л* широкогорлую банку, помимо ПР, помещают стакан с находящимся в равновесии с ПР кислым водн. р-ром. Закрепив полоску с анализируемым р-ром, закрывают камеру пробкой и хроматографируют смесь в течение ночи. Для качественной идентификации платиновых металлов пятна проявляют действием медленного тока H_2S и сравнивают эксперим. значения R_f с теоретич. величинами R_f для Pd, Rh и Pt. Для большей достоверности качественного анализа одновременно изготавливают хроматограмму сравнения каждого определяемого иона. Если хроматографирование производят с целью последующего колич. определения Pt, Rh и Pd, то после высушивания хроматограммы каждое пятно вырезают и элюируют Pt и Rh с их одновременным восстановлением солянокислым р-ром $SnCl_2$. Pd извлекают р-ром KJ. После тщательного промывания бумаги небольшими кол-вами воды, окрашенные р-ры разбавляют до 25 *мл* и производят колич. определение платиновых металлов спектрофотометрич. методом. Погрешность определения 250 и 5 γ Pt, Pd и Rh составляет соответственно ± 1 и ± 8—10%. Метод применим для определения содержания Rh в Pt-Rh-сплавах. Автор допускает возможность использования метода для анализа остатков от очистки платины. Н. П.

19558. Методика определения боратных ионов при анализе воды. Коновалов Г. С., Гидрохим. материалы, 1955, 24, 64—67

Разработаны методы определения B при анализе воды, основанные на титровании H_3BO_3 в присутствии многоатомного спирта, и на колориметрировании хинализаринового соединения. В. С.

19559. Определение следов бора в кремнии, германии и двуокиси германия. Льюк (Determination of traces of boron in silicon, germanium, and germanium dioxide. Luke C. L.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1150—1153 (англ.)

К навеске кремния 0,1 *г* (—150 меш) в Pt-чашке добавляют 4 *мг* 5%-ного р-ра NaOH (I), подогревают, р-р выпаривают почти досуха, несколько минут нагревают на паровой бане, смывают стенки чашки 3—4 *мл* воды и снова выпаривают досуха, повторяя операцию до полного растворения осадка. Затем добавляют 5 *мл* воды, нагревают, сняв с бани, добавляют 25 *мл* дважды перегнанного CH_3OH (II) и перемешивают до коагуляции силиката Na и I. Фильтруют, декантируя р-р (без промывки), и фильтрат выпаривают досуха. В первую чашку с осадком добавляют 1 *мл* 5%-ного I + 4 *мл* воды, нагревают, приливают 25 *мл* II и снова фильтруют через использованный ранее фильтр, промывая II. Осадок отбрасывают, фильтрат выпаривают досуха. К каждому из двух полученных остатков добавляют по 1 *мл* воды и после нагревания при помешивании 25 *мл* II и 1 *мл* H_2SO_4 (свободной от B); смывают II в кварцевую чашку, добавляют 3—4 кристаллика SiC и перегоняют в чашку с 2 *мл* I и 8 *мл* II. Нагревают для испарения II, добавляют при охлаждении 1 *мл* HCl (1 : 1), 2 *мл* реактива (0,005 *г* куркумина +0,5 *г* $H_2C_2O_4$ в 50 *мл* C_2H_5OH) и выпаривают при 55° до исчезновения запаха HCl. Добавляют 15 *мл* C_2H_5OH, перемешивают 1—2 мин., р-р декантируют и фотометрируют при 540 *мμ* в 5-*см* кювете. Одновременно проводят контрольный опыт. Содержание B определяют по калибровочной кривой. Сравнивают с C_2H_5OH. При определении B в германии к навеске добавляют 3 *мл* 5%-ного I и 5 *мл* 30%-ной H_2O_2 порциями по 0,5 *мл* по мере прекращения выделения паров (объем р-ра $\geqslant$ 3 *мл*), 10 *мл* воды и, после охлаждения, 25 *мл* II. Фильтруют, промывая II, выпаривают досуха и определяют B, как было указано выше. Для определения B в двуокиси германия к навеске 0.2 *г* добавляют 3 *мл* 5%-ного I, растирают полиэтиленовой палочкой, после растворения смешивают с 7 *мл* воды, добавляют 25 *мл* II и ведут анализ так же, как и при определении B в германии. Метод применим для определения 0,1—1 γ /*мл*. М. П.

19560. Микроопределение CO_2 в воздухе и современные данные для Скандинавских стран. Фонселиус, Королев, Бух (Microdetermination of CO_2 in the air, with current data for Scandinavia. Fonselius Stig, Coroleff Folke, Buch Kurt), Tellus, 1955, **7**, № 2, 258—271 (англ.)

Предлагаемый метод определения CO_2 в воздухе представляет собой видоизменение ранее описанного способа, основанного на поглощении CO_2 р-ром $Ba(OH)_2$ (I) и оттитровывании непрореагировавшего I р-ром HCl (Krogh A., Brandt R., Biochem. Z., 1929, 205, 265). Пробу воздуха для анализа отбирают в открытой местности (на берегу озера или моря) с помощью обычных пробоотборников. Анализируемый воздух вытесняют из пробоотборника ртутью и направляют в поглотительную трубку, предварительно промытую свободным от CO_2 воздухом и наполненную 0,0179 или 0,0119 н. р-ром I, содержащим 0,5% $BaCl_2$. Полнота поглощения CO_2 зависит от времени контакта пузырьков газа с р-ром I. Из 100 *мл* воздуха CO_2 поглощается нацело примерно в течение часа. Поглотительную трубку с р-ром I сначала соединяют с бюреткой на 60—100 *мл*, до метки, заполненной водой, а затем регулируют скорость вытекания воды таким образом, чтобы каждый пузырек анализируемого воздуха находился 20—30 сек. в контакте с р-ром I. Вытекающую из бюретки воду собирают в соединенный с ней резервуар. Вылив из бюретки всю воду, начинают пропускать через поглотительную трубку свободный от CO_2 воздух и приступают к титрованию непрореагировавшего I по фенолфталеину. Не прекращая тока воздуха, добавляют в поглотительную трубку из микробюретки на 0,1 *мл* 0,08956 н. р-р HCl, добиваясь обесцвечивания фенолфталеина. Объем взятого для анализа воздуха приводят к нормальным условиям, делают поправку на контрольный опыт и рассчитывают содержание CO_2 в анализируемой пробе. Содержание CO_2 в воздухе различных районов Швеции, Норвегии, Финляндии и Дании в ноябре 1954— январе 1955 года, как правило, не превосходит 0,04 об.%. В работе также приводятся результаты колич. определения содержания ряда микропримесей (Cl, NO_3^-, NH_3, Na, K, Mg, Ca, HCO_3^-) в воздухе различных районов Скандинавских стран. Н. П.

19561. Портативный газоанализатор для определения углекислоты и кислорода в воздухе. Марголис Л. Д., Воробейчиков В. А., Завод. лаборатория, 1955, 21, № 9, 1135—1136

Описана конструкция портативного газоанализатора, позволяющего определять до 5% CO_2 и 15—20% O_2 в воздухе закрытых помещений с ошибкой $\sim$0,2% абсолютных. Продолжительность анализа 3—4 мин. В. С.

19562. Потенциометрическое определение малых количеств углерода в стали и феррохроме. Кысил (Potenciometrické stanovení nízkého obsahu uhlíku v oceli a ferrochromu. Kysil Bohdan), Hutnické listy, 1955, **10**, № 7, 414—417 (чеш.)

Для определения C в стали и феррохроме пробу сжигают при 1200—1350° в токе O_2. Образующуюся CO_2 поглощают слабощел. р-ром $BaCl_2$, в котором погружен Pt-электрод. CO_2 изменяет pH р-ра и тем самым потенциал Pt-электрода, который измеряют по отношению к насыщ. к. э. При титровании щел. р-ром (5 *г* $BaCl_2 \cdot 6H_2O$ и 1,4 *г* NaOH в 1 *л*) доводят pH до первоначальной величины. SO_2 удаляют действием MnO_2, осажденной на стеклянной вате или на асбесте. Пробу низколегированных или нелегированных сталей (1—2 *г*)

сжигают с добавкой $\sim$ 0,5 *г* PbO_2, Co_3O_4 или V_2O_5. Пробы высоколегированных Cr- и Cr-Ni-сталей ($\sim$1 *г*) сжигают с 1 *г* Fe и 0,3 *г* V_2O_5 как катализаторами, а пробы феррохрома ($\sim$ 1 *г*) с низким содержанием С с добавкой 2 *г* Fe, 1 *г* Cu и 3,6 *г* V_2O_5. Щел. поглотительный р-р готовят растворением 11 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в 500 *мл* воды; добавляют 5 *мл* C_2H_5OH для снижения поверхностного напряжения, 0,5 *мл* 30%-ной H_2O_2 для предотвращения поляризации электродов, 3 капли 1%-ного р-ра фенолфталеина и 1 *мл* вышеуказанного титрованного р-ра $BaCl_2$. При $<$ 0,15% С погрешность метода $\pm$0,002%. Продолжительность определения от 6 до 15 мин. Н. Т.

19563. Определение углерода в сплавах натрий-калий. **Стоффер, Филлипс** (Determination of carbon in sodium-potassium alloy. Stoffer K. G., Phillips J. H.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 773—776 (англ.)

Усовершенствован классич. микрометод сожжения по Преглю применительно к сплавам Na = K. Аппаратура состоит из системы для очистки газов, трубки для сожжения, камеры для ввода проб и спец. приспособления для отбора проб из горячих динамич. систем. Продолжительность анализа такая же, как и при обычном микроопределении С, но процесс значительно сложнее, и аппаратура быстрее изнашивается. Средняя погрешность определения С $\pm$ 0,005%. В. М.

19564. Определение следов сероокиси углерода в газообразных углеводородах. Снайдер, Кларк (Determination of trace amounts of carbonyl sulfide in gaseous hydrocarbons. Snyder Robert E., Clark Ralph O.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1167—1171 (англ.)

Метод основан на колич. поглощении COS спирт. р-ром пиперидина. Образующийся окситиокарбамат пиперидина ($\lambda_{макс}$ 230 *мμ*) определяют спектрофотометрически. Закон Бера выполняется при условии, что в 50 *мл* р-ра присутствует $\leqslant$0,7 *мг* COS. Чувствительность определения при употреблении 1-*см* кварцевых кювет соответствует 0,05 *мг* COS в 50 *мл* р-ра. При конц-ии COS в газообразных углеводородах 0,0002—0,006% абс. погрешность определения составляет 0,0001%. Мешают H_2S и SO_2, которые удаляют из газовой смеси пропусканием последней через MnO_2. Присутствие ароматич. углеводородов в конц-ии $\leqslant$0,005% не мешает определению COS. При большем содержании ароматич. углеводородов пробу предварительно промывают спиртом и спектрофотометрируют при 255 *мμ*. Смешивание углеводородов с COS для получения стандартных смесей, очистка от мешающих анализу примесей и поглощение COS р-ром пиперидина осуществляют в спец. приборе из боросиликатного стекла. Е. Г.

19565. Полярографическое определение нитратов в санитарном анализе. Ранд, Хёкелекян (Polarographic determination of nitrates in sanitary analysis. Rand M. C., Houkelekian Hovhaness), Analyt. Chem., 1953, **25**, № 6, 878—881 (англ.)

Полярографический метод определения NO_3^- в воде основан на оценке изменения предельного диффузионного тока на фоне $ZrOCl_2$ при добавлении р-ра $FeSO_4$. К образцу анализируемой воды 10 *мл* в ячейке добавляют 1 *мл* 1 н. $ZrOCl_2$, пропускают через р-р в течение 5 мин. ток N_2, отмечают ток I_1 при 1,2 *в* (насыщ. к. э.), прибавляют 0,5 *мл* 1 н. $FeSO_4$, пропускают 5 мин. N_2 и отмечают ток I_2. Вычисляют разность $I_1 - I_2$ и вводят поправку на Fe^{3+}, образующийся в р-ре $FeSO_4$ за счет окисления атмосферным O_2 (устанавливают ежедневно). Между ΔI и конц-ией NO_3^- (в интервале 0,1—25 γ/*мл* нитратного N) существует линейная зависимость. При 0,02—25 γ/*мл* N максим. отклонение 3,4%. Для необработанных сточных вод погрешность составляет 6%. Метод применим для изучения процесса биологич. нитрификации. Т. Л.

19566. Полярографический метод определения нитрата. Лоранс, Бригс (Polarographic determination of nitrates. Lawrance Walter A., Briggs Richard M.), Analyt. Chem., 1953, **25**, № 6, 965—966 (англ.)

Описанный ранее метод определения NO_3^- в воде (см. предыдущий реф.) несколько видоизменен для анализа речной воды, содержащей $NaNO_3$. Вместо р-ра $FeSO_4$ применен р-р соли Мора (19,6 *г* гексагидрата +0,5 *мл* конц. H_2SO_4 растворяют в воде, разбавляют до 100 *мл* и вводят кусочки очищ. Fe-проволоки); N_2 очищают пропусканием через 5%-ный р-р пирогаллола в 25%-ном KOH; употребляют трижды перегнанную Hg и ячейку из боросиликатного стекла, каждую 3 часа промываемую конц. HNO_3. В-ва биологич. происхождения предварительно коагулируют $AlCl_3$. Сульфиды, дисульфиды, меркаптаны и $\geqslant$ 0,1 γ/*мл* H_2S мешают. Кол-во NO_3^- вычисляют по ф-ле: $P = (DS - C) / F$, где P — конц-ия нитратного N (в γ/*мл*), F—фактор пропоциональности, D — разность диффузионных токов при 1,2 *В*, S — показатель чувствительности полярографа, C — эмпирич. поправочный коэфф., компенсирующий влияние Fe^{3+} и следов NO_3^- в р-ре $ZrOCl_2$. При $\sim$ 10 γ/*мл* N коэфф. C можно пренебречь. $\leqslant$25 γ/*мл* PO_4^{3-} (KH_2PO_4) не мешает. При $<$2 γ/*мл* N рекомендуется добавлять соответствующее кол-во NO_3^-. При определении 0,1—10 γ/*мл* N, введенного в дистилл. воду, погрешность $<$2%. При анализе профильтрованной речной воды погрешность $<$3%; в присутствии значительного кол-ва биологич. в-в погрешность $<$5%. Т. Л.

19567. Определение фосфора в алюминии и окиси алюминия с помощью радиоактивационного анализа. Фостер, Гайтанис (Determination of phosphorus in aluminum and aluminum oxide by radioactivation analysis. Foster L. M., Gaitanis C. D.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1342—1344 (англ.)

Помещают в Pt-тигель 1 *г* облученной нейтронами (в реакторе) пробы Al_2O_3, 0,013 *г* носителя $(NH_4)H_2PO_4$, добавляют 6 *г* плавня (бура — карбонат), нагревают не менее 30 мин. на горелке Мекера, плав растворяют после охлаждения в разб. HNO_3 (стандарт готовят аналогично, но берут 1 *г* неактивной Al_2O_3 и к р-ру плава добавляют определенное кол-во радиоактивного $NH_4H_2PO_4$). Регулируют кислотность, окисляют весь P до PO_4^{3-} при помощи $KMnO_4$, осаждают фосфомолибдат (реактив цитрат-молибдат аммония), осадок высушивают, взвешивают, помещают 0,1 *г* его на Al-мишень и измеряют активность. Для контроля после измерения осадок растворяют и осаждают $MgNH_4PO_4$, переводят последний в $Mg_2P_2O_7$ и измеряют активность. Для анализа Al-сплавов 2 *г* металла, 0,25 *г* $HgNO_3$ и 0,013 *г* носителя растворяют в 100 *мл* HNO_3 (1 : 1), бо́льшую часть к-ты удаляют кипячением, пропускают H_2S, фильтруют, кипятят, регулируют кислотность и дважды переосаждают фосфомолибдат. При содержании P 0,001—0,0001% погрешность не превышает 5% абс. кол-ва P. Практически возможна чувствительность, соответствующая $5 \cdot 10^{-7}$% P. А. З.

19568. Определение следов металлов с помощью радиоактивных изотопов. Активационное определение фосфора в железе. Герр (Spurenanalyse mit radioaktiven Isotopen. Die Aktivierungs analyse auf Phosphor im Eisen. Herr Wilfrid), Arch. Eisenhüttenwesen, 1955, **26**, № 9, 523—526 (нем.)

Металлич. Fe (1—2 *г*) завертывают в Al-фольгу и 6 недель облучают в урановом котле потоком нейтронов 10^{12} *см²/сек.* Эталоном является смесь 7,4 *мг* $Mg_2P_2O_7$ и 8,2 *мг* металлич. Co. После активации навески очищают от поверхностных загрязнений разб. HNO_3, сушат, взвешивают и растворяют в холодной 20%-ной HNO_3, к которой добавляют 300 *мг* $Mg_2P_2O_7$ и 100 *мг* металлич. Co. Для перевода P^{32} в $P^{32}O_4^{3-}$, добавляют $KMnO_4$ и нагревают несколько часов на водяной бане. Осаждают $MgNH_4P^{32}O_4$, осадок растворяют в конц. NH_4OH, освобождаются от радиоактивного $Fe(OH)_3$, добавляя носитель. Очистку повторяют. Наконец осаждают из лимоннокислого р-ра $MgNH_4P^{32}O_4$, прокаливают его до $Mg_2P_2^{32}O_7$, взвешивают и измеряют активность. На примере определения P в железе обсуждены основы метода и указаны источники возможных погрешностей. Г. М.

19569. Об отделении малых количеств фосфорной кислоты от железа и ванадия методами экстракции и ионного обмена. Фишер, Пауль, Абендрот (Über die Abtrennung kleiner Phosphorsäuremengen von Eisen und Vanadin durch Verteilung und durch Ionenaustausch. Fischer Werner, Paul Rüdiger, Abendroth Hans-Joachim), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 1, 38—45 (нем.; резюме англ., франц.)

Из 0,19—6,0 н. по HCl р-ров фосфорная к-та (**I**) экстрагируется этилацетатом (**II**) в отсутствие Mo на $\leqslant$ 1%. Из солянокислых р-ров Na_2MoO_4 (**III**) **II** экстрагирует Mo(6+), повидимому, в форме $H_2[MoO_3Cl_2]$. Кол-во экстрагированного Mo возрастает с увеличением кислотности р-ра, достигая 91% в 6 н. HCl. В присутствии избытка **III** введенная в солянокислый р-р **I** в форме Na_2HPO_4 переходит в органич. слой **II** в форме кислых натриевых солей фосфорномолибденовой к-ты (**IV**). С повышением кислотности р-ра кол-во экстрагируемого P в форме **IV** сначала быстро увеличивается. При конц-иях HCl > 2 н. экстрагируемость P уменьшается, а Mo увеличивается, что указывает на разложение **IV**. Если в р-ре помимо Mo(6+) и P(5+) присутствует V (5+), **II** экстрагирует только ~15% **I**. Следовательно, V (5+) мешает экстракции **I**. В присутствии V (4+) в форме $VOSO_4$, удается экстрагировать 99,5% **IV**. Однако при этом нужно поддерживать несколько более высокую миним. конц-ию свободной к-ты, чем при экстракции **IV** в отсутствие V, что объясняется возможным восстановлением **IV** до молибденовой сини под действием V (4+) при низкой конц-ии H^+-ионов. При конц-ии свободной к-ты 1,2—1,5 н., V(4+) не мешает экстракции **IV**. В этих условиях $FeCl_3$ также не мешает экстракции. При пропускании 0,2 н. по H_2SO_4 р-ров с отношением Fe^{3+} : P (5+) = 300 : 1 через сульфированную фенолформальдегидную смолу леватит KS 22 в H-форме, катионит задерживает ~50% **I**, повидимому, в виде катионных Fe-содержащих комплексов. Поэтому для отделения **I** от Fe^{3+} и V (5+) последние сначала восстанавливают действием SO_2 соответственно до Fe^{2+} и V(4+), а потом пропускают р-р через колонку со смолой. Fe^{2+} и V (4+) полностью задерживаются на колонке, а **I** практически количественно проходит в фильтрат. Н. П.

19570. Разделение и определение конденсированных фосфатов с использованием метода хроматографии на бумаге. Герритсма, Фредерикс (Scheiding en quantitatieve bepaling van gecondenseerde phosphaten met behulp van de papierchromatographie. Gerritsma K. W., Frederiks J. C.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 11, 197—201 (голл.; резюме англ.)

Метод распределительной хроматографии использован для разделения смесей орто- и конденсированных фосфатов. При употреблении двух проявителей, щелочного (30 *мл* C_3H_7OH, 30 *мл* C_2H_5OH, 39 *мл* воды и 1 *мл* 25%-ного р-ра NH_4OH) и кислого (75 *мл* изо-C_3H_7OH, 25 *мл* воды, 5 *г* CCl_3COOH и 0,3 *мл* 25%-ного р-ра NH_4OH), удалось разделить орто-, пиро-, триполи-, тримета-, тетраметафосфаты и высокополимерные фосфаты. После вымывания разделенных фосфатов с помощью разб. р-ра NH_4OH их определяют колориметрически. Описанный метод применен для анализа искусств. смесей и технич. препаратов. Т. Л.

19571. Аналитическое определение орто- и пирофосфатов в электролите для меднения. Горелик С. М., Тр. Гос. н.-и. ин-та хим. пром-сти, 1955, вып. 2, 66—74

Установлена возможность применения весового цитратного и фотоколориметрического методов анализа для раздельного определения пиро- (**I**) и ортофосфатов (**II**) в электролите (Э) для меднения. Используя свойство **I** полностью переходить при кипячении с сильной к-той в **II**, определяют вначале **II**, а затем после кипячения сумму фосфатов. Опыты как на чистых солях, так и с добавками $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (в кол-вах, отвечающих конц-ии промышленных р-ров) показали, что оба метода обладают достаточной для производственного контроля точностью. При весовом определении **II**, 20 *мл* Э разбавляют до 200 *мл* и к аликвотной части р-ра 25 *мл* добавляют 15 *мл* цитрата аммония (300 *г* лимонной к-ты растворяют в 600 *мл* 25%-ного NH_4OH и разбавляют до 1 *л*) и нейтрализуют р-р 10%-ным NH_4OH по фенолфталеину. Затем осаждают как обычно магнезиальной смесью, осадок прокаливают при 800—900° (1,5—2 часа) и взвешивают $Mg_2P_2O_7$. Сумму фосфатов определяют из 10 *мл* Э после 3—4-кратного разбавления и кипячения (5—10 мин.) с 20 *мл* конц. HNO_3. Дальнейший анализ проводят как описано выше. При фотоколориметрич. определении **II** 5 *мл* Э разбавляют в 100 раз. К аликвотной части (5 *мл*) добавляют 45 *мл* воды с 5 *мл* восстановительного р-ра (р-р 2 *г* метола и 10 *г* кристаллич. Na_2SO_3 в 150 *мл* воды и р-р 172 *г* $NaHSO_3$ в 600 *мл* воды смешивают и разбавляют до 1 *л*) и 10 *мл* р-ра $(NH_4)_2MoO_4$ (р-р 50 *г* соли в 500 *мл* 10 н. H_2SO_4 разбавляют до 1 л). Через 10 мин. приливают 20 *мл* р-ра CH_3COONa (680 *г* соли в 2 *л* воды), разбавляют до 100 *мл* и колориметрируют. При определении суммы фосфатов к 5 *мл* Э добавляют 40—50 *мл* воды и кипятят 10—15 мин. с 10 *мл* HNO_3, после чего повторяют те же операции, что и при определении **II**. Для построения калибровочной кривой пользуются разб. стандартным р-ром KH_2PO_4 (1,967 *г* х. ч. перекристаллизованной соли и 20 *мл* H_2SO_4 на 1 *л* воды). Колориметрич. метод рекомендуется для экспрессных анализов (продолжительность определения 15—20 мин.). Оба метода успешно опробованы на Ленинградском заводе «Союз». Л. Х.

19572. Новый метод определения активного кислорода в двуокиси марганца при помощи перекиси водорода. Сасаки, Кодзава (過酸化水素による二酸化マンガンの有効酸素の新定量法， 佐々木熊三，小澤昭彌），工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 3, 193—195 (япон.)

Навеску MnO_2 помещают в колбу (емк. 250 *мл*), соединенную с бюреткой для подачи H_2O_2 и с газовой бюреткой для замера объема O_2, и обрабатывают при взбалтывании избытком ~1%-ного р-ра H_2O_2. Содержание активного O_2 (в %) вычисляют по формуле: $\chi = (V - a) \cdot [273 (h - w)]\, 0{,}003881 \cdot 100 \,/\, (273 + t) \cdot 760m$, где V — объем газа, выделившегося при р-ции (в *мл*), а кол-во H_2O_2 (в *мл*), h — атмосферное давление (в *мм* рт. ст.), w — давление насыщ. водяных паров при $t°$, m — навеска (в *мг*), t — т-ра воздуха (в °C). Для определения кол-ва MnO_2 в колбу добавляют 50 *мл* 6 н. H_2SO_4 и смесь разбавляют до метки. «*M*» *мл* по-

лученного р-ра титруют стандартным р-ром $KMnO_4$ и определяют избыток H_2O_2. Содержание MnO_2 (в %) вычисляют по ф-ле: $\chi=(b-a)\cdot 250\cdot N43{,}465\cdot 100/1000\cdot Mm$, где b — кол-во стандартного р-ра $KMnO_4$, израсходованного на титрование общего кол-ва H_2O_2 (в *мл*), a — кол-во стандартного р-ра $KMnO_4$, израсходованного на титрование избытка H_2O_2 (в *мл*), N — нормальность $KMnO_4$. Погрешность определения ~ 1% Описываемый метод требует малой затраты времени. Ц. Ч.-Д.

19573. Непрерывный анализ озона в газовых смесях с помощью ультрафиолетового фотоколориметра. Фастовский В. Г., Ровинский А. Е., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 9, 1030—1032

Метод основан на поглощении озоном излучения в УФ-части спектра. Определение производится в специально сконструированном дифференциальном УФ-фотоколориметре. Анализировались смеси кислород-озон с содержанием последнего до 0,8 вес.%. Прибор градуируют сравнением его показаний с контрольными данными по содержанию озона, найденному иодометрич. методом. В. С.

19574. «Абсорбированный кислород» из кислого перманганата в присутствии хлора. Робертс (,,Oxygen absorbed'' from acid permanganate in the presence of chloride. Roberts R. F.), Analyst, 1955, **80**, № 952, 517—519 (англ.)

Завышенные результаты при пробе на «абсорбированный кислород», получаемые в присутствии Cl^- из-за взаимодействия Cl_2 с некоторыми органич. в-вами, устраняют использованием разб. H_3PO_4 (1 : 3) вместо H_2SO_4 (1:3), обычно применяемой в перманганатометрич. методе определений «абсорбированного кислорода». А. З.

19575. Непрерывное потенциометрическое определение следов сероводорода в водороде путем поглощения в растворе иода. Чута, Бурианец (Kontinuální potenciometrické stanovení stop sirovodíku ve vodíku absorpcí v jodovém roztoku. Čůta František, Burianec Zdeněk), Chem. listy, 1955, **49**, № 4, 503—509 (чеш.)

Поглощение H_2S (I) р-ром J_2 (II) вызывает изменение равновесия между J_2 и J^- и ведет к понижению окислительно-восстановительного потенциала р-ра. Разработан потенциометрич. метод определения следов I в водороде; поглощение I осуществляют в аппаратуре, описанной ранее (РЖХим, 1956, 10122). В качестве поглотительной жидкости применяют $2\cdot10^{-4}$—$2\cdot10^{-5}$ н. р-ры II, приготовленные растворением ресублимированного II в 0,01 н. HCl (III). Анализируемый газ пропускают со скоростью 500 *мл/час* через змеевик, в котором противотоком проходит р-р II (84 *мл/час*); каждый пузырек газа проходит через змеевик в течение 40 сек. После поглощения I измеряют э. д. с. р-ра и вычисляют кол-во I по калибровочной кривой. Pt-электроды выдерживают перед употреблением в течение 15 мин. в колл. р-ре S, приготовленном восстановлением 0,001 н. р-ра II в 0,01 н. III при помощи I. При применении $2\cdot10^{-4}$ н. II определяют 0,5—0,02 *мг/л* I, а при применении $2\cdot10^{-5}$ н. II — 0,05—0,003 *мг/л* I, с погрешностью ±5%. Н. Т.

19576. Определение сульфидов и окислов марганца в углеродистой стали и отделение их от карбидов марганца. Леве Н. Ф., Гуревич А. Б., Завод. лаборатория, 1955, 21, № 9, 1032—1035

Исследуемые образцы перед электролизом подвергаются термич. обработке при 900° 30 мин. и быстро закаливаются в воде. Для определения малоустойчивой закиси марганца электролитич. остаток, полученный после разложения закаленных образцов в нейтральном или почти нейтральном электролите, отфильтровывают, отмывают от электролита и обрабатывают в течение часа 100 *мл* 10%-ного р-ра $(NH_4)_2SO_4$ при перемешивании и при комнатной т-ре. Полученный р-р фильтруют и в фильтрате определяют Mn, который пересчитывают на закись. Для определения сернистого марганца остаток после отделения малоустойчивой закиси марганца обрабатывают при 5-минутном кипячении 100 *мл* HCl 1 : 3. Полученный р-р фильтруют, добавляют к нему 5 *мл* HNO_3 уд. в. 1,40 и 10 *мл* конц. H_2SO_4 и нагревают до выделения белых паров. Затем жидкость охлаждают, разбавляют водой, переводят в мерную колбу емк. 250 *мл* и в аликвотной части определяют Mn, который пересчитывают на сульфид. Для определения устойчивой закиси марганца остаток (после отделения солянокислого фильтрата) сплавляют с содой. Полученный плав растворяют в разбавленной HCl, в р-ре определяют Mn одним из общепринятых методов и пересчитывают его на закись марганца. В. С.

19577. Хроматографическое разделение на бумаге политионовых кислот. Сообщение I. Скоффоне, Карини (Separazione cromatografica su carta di acidi politionici (Nota I.). Scoffone Ernesto, Carini Ermanno), Ricerca scient., 1955, **25**, № 7, 2109—2113 (итал.; резюме англ., франц., нем.)

Осуществлено хроматографич. разделение на бумаге ионов три-, тетра- и пентатионовых к-т. Применен нисходящий метод. Бумага Шлейхер-Шюль 2043 *a* или 2040 *b*. Наилучшими р-рителями оказались смеси *н*-бутанол-CH_3COOH-ацетоуксусный эфир-вода (10 : 2 : 1 : 7) и *н*-бутанол-CH_3COOH-вода (4 : 1 : 5). R_f в этих р-рителях равны, соответственно, для $S_3O_6^{2-}$ 0,20 и 0,06, для $S_4O_6^{2-}$ 0,30 и 0,10 и для $S_5O_6^{2-}$ 0,48 и 0,28. Приведены значения R_f политионатов для ряда других р-рителей. Б. А.

19578. Полумикрометод определения сульфатов. Блан, Бертран, Льяндье (Semi-micro-méthode de dosage des sulfates. Blanc P., Bertrand P., Liandier L. Mlle), Chim. analyt., 1955, **37**, № 9, 305—307 (франц.)

Метод основан на нефелометрич. определении конц-ии SO_4^{2-} в форме $BaSO_4$, суспензию которого стабилизируют добавлением поверхностноактивного в-ва Твин-20 (I) (монолауринат полиоксиэтилсорбита). $BaSO_4$ осаждают из слабо солянокислого р-ра 10%-ным р-ром $BaCl_2$ с добавкой 20 об. % I. Смесь взбалтывают и через 15 мин. фотометрируют на электрофотометре Жобена — Ивона с синим фильтром № 47. При контрольном опыте к бидистиллату добавляют соответствующий объем HCl и осадителя. Описанный метод применен для определения SO_4^{2-} в питьевой и природной воде; расхождение с результатами весового метода ~ 1%. Метод пригоден также для определения SO_4^{2-} в биологич. жидкостях (напр., в моче), в красных и белых винах. В этих случаях вводят поправку на окраску жидкостей: к пробе анализируемой жидкости добавляют вместо осадителя такой же объем 20%-ного р-ра I и смесь фотометрируют. До добавления осадителя анализируемую пробу разбавляют бидистиллатом таким образом, чтобы в 40 *мл* жидкости содержалось ⩽ 2 *мл* SO_4^{2-}. Нефелометрич. метод может быть распространен на определение Cl^-, Ca, Mg и т. д. Н. П.

19579. Определение малых количеств селена. Титова Ю. Г., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 11, 91—94

Разработаны методы определения микро- и ультрамикроколичеств Se методами перманганатометрии и иодометрии. Опыты вели с чистой H_2SeO_3 (0,01 н.), приготовленной путем растворения 0,1980 *г* х. ч. Se

XUM

в смеси 2 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,2) и 1 *мл* конц. H_2SO_4 при осторожном кипячении. Охлажденный р-р разбавляли до 1 *л*. Установлено, что определение 0,2—0,02 *мг* Se в 1,0—0,1 *мл* р-ра можно проводить перманганатометрически и иодометрически с относительной погрешностью 2—5%. Определение 7,6—1,2 γ Se в объеме 38,4—6,4 μ*л* рекомендуется вести методом иодометрии; относительная погрешность 2—4,5%. При определении 0,5 γ Se иодометрич. методом в объеме 2,6—26,6 μ*л* относительная погрешность 18—20%. Н. Г.

19580. **Спектрофотометрическое определение теллура в форме гидрозоля. Джонсон, Гуань, Уэстлейк** (Spectrophotometric determination of tellurium as hydrosol. Johnson Ralph A., Kwan Francis P. Westlake Don), Analyt. Chem., 1953, **25**, № 7, 1017—1019 (англ.)

Изучены получение золей (З) Те различных спектральных типов и пригодность З для спектрофотометрич. определения Те. В качестве восстановителя (В) для TeO_3^{2-} применяли H_3PO_2, защитного коллоида — гуммиарабик (0,3%). Объем р-ра при образовании 340 *мл*. Реакционную смесь, содержащую все реактивы [0,1—0,7 *мг* Те (4+)], кроме В, нагревали до кипения. В вносили пипеткой (к 21 *г* $NaH_2PO \cdot H_2O$ добавляли 21 *мл* 50%-ной H_3PO_2 и разбавляли до 100 *мл*) при перемешивании и смесь выдерживали 15 мин. при т-ре кипения (или вблизи этой точки), охлаждали 15 мин. в воде, подкисляли 2 н. H_2SO_4 до ~0,2 н. по H^+ и разбавляли до 50 *мл*. При употреблении 0,06 *M* PO_3^{2-} получали синий З, при 0,12 *M* — пурпурный, при 0,25 *M* — красный. Установлено, что для синих З ($\lambda_{макс} >$ > 550 *м*μ) результаты плохо воспроизводимы; крупные частицы легко образуют агломераты. Для янтарных З ($\lambda_{макс} < 375$ *м*μ) полосы поглощения в УФ- и видимой областях перекрывают друг друга и оптич. плотность изменяется незакономерно. В видимой области при увеличении конц-ии Те полоса поглощения подвергается батохромному сдвигу; при $\lambda_{макс}$ коэфф. поглощения несколько увеличивается и кривая спектрального поглощения становится более крутой. Измерения рекомендуется вести при длине волны, близкой к $\lambda_{макс}$ или определять максимум при конц-ии З 10 γ/*мл*. Красные З лучше всего подчиняются закону Бера, дают наиболее воспроизводимые результаты и устойчивы к агломерации. Пурпурные З занимают промежуточное положение. В УФ-области кривая поглощения более полога; по мере перехода окраски З из синей в красную коэфф. поглощения слегка увеличивается. Среднеквадратичная погрешность (в γ/*мл* Те) для синих, пурпурных и красных З соответственно 0,26, 0,20 и 0,12. Т. Л.

19581. **Весовое определение малых количеств теллура в сере. Ареме, Ассашсон** (Gravimetric determination of small amounts of tellurium in sulfur. Aaremae Aleksander, Assarsson Gunnar O.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1155—1156 (англ.)

Навеску серы сжигают в токе воздуха и O_2, продукты сожжения поглощают 10%-ным КОН (поглотительный сосуд промывают разб. HNO_3), дважды упаривают досуха с HCl, растворяют в воде, фильтруют, добавляют к фильтрату необходимое кол-во $AlCl_3$, осаждают $Al(OH)_3$ при помощи NH_4OH (NH_3 полностью осаждает 0,2 *мг* Те с 10 *мг* Al_2O_3; в присутствии больших кол-в SO_4^{2-} на 1 часть H_2TeO_3 требуется ~20 частей Al_2O_3), осадок растворяют в HCl. Для восстановления Те к р-ру приливают 10 н. HCl, р-р $NH_2NH_2 \cdot HCl$ и р-р SO_2 до конц-ии 7—8, 1—1,5 и 1—3 *г* в 100 *мл* соответственно, осторожно кипятят несколько минут, нагревают на паровой бане ~1 час, осадок Те отфильтровывают, промывают водой и спиртом, сушат (105°) и взвешивают. В присутствии Se осадок Те растворяют в HNO_3, упаривают досуха с HCl, повторно осаждают Те. Чувствительность ~ 0,1 *мг* Те в 5 *мл* р-ра. А. З.

19582. **Прямое потенциометрическое титрование фторидов. Райнес М. М., Пирогова О. И., Андреев М. В.** (氟化物的直接電位滴定. М. М. Райнес, О. И. Пирогова, М. В. Андреева), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 9, 429—430 (кит.)

См. РЖХим, 1955, 31919.

19583. **О применении некоторых новых цветных комплексов для определения малых количеств фтора. Крагулец** (O použiti některých nových barevných komplexů pro stanovení malých množství fluoru. Krahulec Ladislav), Českosl. hyg., epidemiol. mikrobiol., imunol., 1955, **4**, № 7, 376—377 (чеш.)

Для определения малых кол-в F^- к р-ру, содержащему 0,0—0,02 *мг* F^- в 100 *мл*, добавляют 1 *мл* р-ра 0,04 *г* пирокатехинсульфофталеина (пирокатехинового фиолетового) в 100 *мл* воды и 1 *мл* р-ра Zr (4+) (0,017 *г* $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ растворяют в 10 *мл* воды, добавляют 85 *мл* конц. HCl и доводят до 100 *мл*). Изменение интенсивности красного цвета р-ра наблюдают визуально или при помощи фотоколориметра (зеленый фильтр, λ 5250 А). В чистых р-рах фторидов чувствительность 1 γ F^- в 100 *мл*. Т. А.

19584. **Сульфат гидразина как реактив в объемном анализе (гидразинометрия). V. Определение активного хлора. Вультерин, Зыка** (Síran hydrazinia jako odměrné činidlo (hydrazinometrie) V. Stanovení aktivního chloru. Vulterin J., Zýka J.), Chem. listy, 1955, **49**, № 5, 767—769 (чеш.)

Гипохлорит определяют по р-ции $2ClO^- + N_2H_4 = 2Cl^- + N_2 + 2H_2O$ путем потенциометрич. титрования 0,1 *M* $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (I) в среде, содержащей 5—10% HCl. Скачок потенциала наблюдается при ~680 *мв*. 1 *мл* 0,1 *M* I эквивалентен 0,014184 *г* активного Cl. Аналогично производят определение активного Cl в хлорной воде, хлорамине Т и дихлордиметилгидантоине. При косвенном определении прибавляют избыток KBr (0,5 *г* на 50 *мл* р-ра) и титруют выделившийся Br_2 визуально при помощи 0,1 *M* I или (при небольших навесках) 0,01 *M* I потенциометрически (скачок потенциала при ~600 *мв*). Косвенное определение можно производить в среде 1—80%-ной CH_3COOH, 0,1—10%-ной HCl, 0,2—20%-ной H_2SO_4 или 25—45%-ной H_3PO_4. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 43283. Н. Т.

19585. **Колориметрическое определение иона перхлората. Боденхеймер, Вейлер** (Colorimetric determination of the perchlorate ion. Bodenheimer Wolf, Weiler Hannah), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1293—1295 (англ.)

При добавлении ClO_4^- интенсивность синей окраски р-ра тетрапиридинового комплекса Cu (2+) в водн. р-ре пиридина уменьшается за счет образования осадка перхлоратного комплекса. При анализе неорганич. солей для построения калибровочных кривых смешивают 2 *мл* р-ра $Cu(NO_3)_2$ (25 *г* $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ растворяют в воде, добавляют 540 *мл* пиридина и разбавляют до 1 *л*), 20 *мл* р-ра NaCl (20 *г* NaCl растворяют в воде и разбавляют до 100 *мл*) и различные кол-ва р-ра NH_4ClO_4 (50 *мг/мл* ClO_4^-) до окончательной конц-ии ClO_4^- 0—1,6 *мг/мл*, разбавляют р-ры до 25 *мл*, через 48 час. осадки отфильтровывают и фильтраты фотометрируют при 635 *м*μ. Р-ры для анализа приготовляют аналогично, заменяя стандартный р-р NH_4ClO_4 исследуемым. При 0,5—1,2 *мг/мл* ClO_4^- погрешность 1—2%. SO_4^{2-} и NO_3^-, ⩽10 *мг/мл* K^+, Na^+, NH_4^+ и

XUM

щел.-зем. металлов не мешают, несколько бо́льшие конц-ии этих ионов вызывают погрешность $\leqslant 0{,}03$ *мг/мл*; другие металлы мешают. Cl^- и Br^- увеличивают поглощение; в их присутствии калибровочные кривые строят по р-рам, содержащим эти анионы. При анализе органич. солей калибровочные кривые строят по р-рам, насыщ. сухим NaCl, содержащим 0—50 *мг* ClO_4^- и 2 *мл* р-ра $Cu(NO_3)_2$ на 25 *мл*, после отфильтровывания осадка. Фильтраты фотометрируют при 640—700 *мμ*. Исследуемые р-ры должны содержать 50—600 *γ/мл* ClO_4^-. При < 100 *γ/мл* ClO_4^- погрешность ± 5 γ. Б. З.

19586. Полярографическое определение хлоридов в актинометре из монохлоруксусной кислоты. К е м у л я, Г р а б о в с к а я (Polarograficzne oznaczanie chlorków w aktynometrze z kwasu monochlorooctowego. K e m u l a W i k t o r, G r a b o w s k a A n n a), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2-3, 834—838 (польск.; резюме англ., русс.)

Полярографический метод применен для определения конц-ии Cl^-, образующегося за счет фотолиза в р-рах $CH_2ClCOOH$ (I), применяемых в качестве хим. актинометра для измерения силы излучения с длиной волны < 2700 Å; конц-ия Cl^- $5\cdot10^{-5}$—$2\cdot10^{-3}$ *моль/л*, погрешность $\pm 3\%$, продолжительность определения — несколько минут. Измерения производят при помощи электронного полярографа — «радиометр» типа PO-3e, при т-ре 18,4° и постоянной разности уровней Hg 460 *мм*; характеристика капилляра $m^{2/3}\cdot t^{1/6} = 1{,}924$ *мг*$^{2/3}$ сек$^{-1/2}$; потенциал 0,25 *в* (насыщ. к. э.); период капания 4,24 сек. Во избежание диффузии Cl^- в исследуемый р-р применяют цепь; ячейка — электролитич. мостик с насыщ. р-ром KNO_3 — сосуд с насыщ. KNO_3 — электролитич. мостик с насыщ. р-ром KCl — насыщ. к. э. Употребляют 0,5 *М* р-ры **I**; для построения калибровочной кривой к свежеприготовленным р-рам **I** добавляют различные кол-ва 0,002 *М* KCl. $E^1/_2$ равен $+0{,}27$ *в*. При измерениях высоты волны вычитают значение остаточного тока для 0,5 *М* **I**, не содержащего Cl^-. Для учета конц-ии Cl^-, образующегося за счет термич. гидролиза **I**, при каждом определении параллельно снимают полярограмму облученного р-ра и аналогичного р-ра, хранившегося в темноте. Предложено использовать описанный метод для изучения кинетики гидролиза **I**. Т. А.

19587. О методике определения ионов брома и иода при гидрохимическом анализе. Г о н ч а р о в а И. А., Гидрохим. материалы, 1955, **24**, 70—71

Сообщается об уточнении методов определения ионов Br^- и J^- при совместном присутствии. В. С.

19588. Применение хлористого иода в аналитической химии. I. Определение иодидов, тиосульфатов, сульфитов и ферроцианидов. Ч и г а л и к, В а в р е н и н о в а (Použití chloridu jodného v analytické chemii. I. Stanovení jodidů, sirnatanů, siřičitanů a ferrokyanidů. Č í h a l í k J a r o s l a v, V a v r e i n o v á D r a h o m í r), Chem. listy, 1955, **49**, № 5, 693—699 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 5, 1059—1067

J^-, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ титруют потенциометрич. методом 0,1 н. JCl (11,068 *г* KJ, 7,134 *г* KJO_3 и 200 *мл* конц. HCl в 1 *л* р-ра). Р-ция с J^- (по ур-нию $[JCl_2]^- + J^- = J_2 + 2Cl^-$) проходит количественно только в нейтр. и слабокислых ($\leqslant 0{,}05$ н. HCl) р-рах; исследуемый р-р разбавляют водой. Хорошие результаты получают при титровании $\geqslant 4\cdot10^{-4}$ *М* р-ров J^-. Наличие Br^- (в соотношении 1 : 10) или Cl^- (в соотношении 1 : 100) не мешает. $S_2O_3^{2-}$ определяют косвенным методом, титруя исследуемым р-ром J_2, выделившийся из 1 *г* KJ под действием известного кол-ва JCl. Погрешность метода $\sim +0{,}12\%$. Для определения SO_3^{2-} исследуемый р-р прибавляют к избытку JCl (происходит р-ция $SO_3^{2-} + 2J^+ + H_2O = SO_4^{2-} + J^- + 2H^+$). Не вошедший в р-цию JCl определяют потенциометрически титрованием р-ром арсенита ($2J^+ + As^{3+} = J_2 + As^{5+}$). $[Fe(CN)_6]^{4-}$ определяют прямым титрованием ($2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2J^+ = 2[Fe(CN)_6]^{3-} + J_2$); при титровании употребляют 0,001—0,005 н. $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Погрешность метода $\pm 0{,}30\%$. Н. Т.

19589. Быстрый полевой метод определения иода в иодированной соли. Г и м и ч е с к у, М у с т я ц э (O metodă rapidă de teren pentru dozarea iodului in sarea iodată. G h i m i c e s c u G h., M u s t e a ţ a C.), Studii şi cercetări ştiin., 1954, **5**, № 1—2, 239—244 (рум.; резюме русс., франц.)

Новый колориметрич. метод определения иода в иодированной соли основан на извлечении из соли KJ при помощи воды, окислении J^- р-ром $NaNO_2$ в солянокислой среде и на колориметрировании синей окраски, развивающейся при взаимодействии J_2 с крахмалом. Для оценки интенсивности окраски пользуются эталонами. Т. Л.

19590. Критика ГОСТ на определение в водах меди, свинца и цинка. П о п о в а Т. П., Гидрохим. материалы, 1955, **24**, 61—62

Отмечен ряд недостатков в ГОСТ на определение Cu, Pb и Zn в воде источников водоснабжения, а также в воде хозяйственных, питьевых и промышленных водопроводов и предложены способы устранения некоторых из них. В. С.

19591. Анализ алюминия высокой чистоты. А л ь б е р, М о н т а р и о л ь, К а р о н (Analyses des aluminiums de haute pureté. A l b e r t P h i l i p p e, M o n t a r i o l F r é d é r i c, C a r o n M i c h e l), Congr. internat. aluminium, 1954, **1**, juin, 187—189 (франц.; резюме англ.)

Новый метод определения примесей в алюминии высокой чистоты (99,998% Al) основан на образовании радиоактивных изотопов присутствующих в алюминии элементов при облучении образца в атомном котле потоком нейтронов или в циклотроне потоком дейтронов. После добавления неактивных носителей к р-ру металла производят хим. разделение радиоизотопов на группы или подгруппы и определяют радиоизотопы по хим. р-циям или ядерным характеристикам. Cu и Na определяют ранее описанным методом (Albert Ph., Caron M., Chaudron G., C. r. Acad. sci, 1951, **233**, 1108); чувствительность определения Ga (методом эфирной экстракции) и Mn соответствует 0,01 γ на 1 *г*. Si определяют из отдельной навески; после облучения и растворения образца осадок SiO_2 сплавляют со щелочью, отгоняют с паром в форме H_2SiF_6 и осаждают в форме $BaSiF_6$. Активность осадка сравнивают с активностью эталона. При навеске 1 *г* чувствительность соответств. 1γ Si. Т. Л.

19592. Сожжение карбида вольфрама с помощью теплоизлучения высокочастотного поля. С а й м о н с, Ф е й г е л, Б е й л и с (Combustion of tungsten carbide by high frequency induced radiant heating. S i m o n s E d w a r d L., F a g e l J o h n E., B a l i s E a r l W.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1123—1125 (англ.)

Навеску помещают в фарфоровый тигель Коорс 5/0, находящийся между двумя Pt-дисками (толщина 1 *мм*, верхний снабжен в центре отверстием диам. 6,3 *мм*), нагреваемыми в высокочастотном поле модифицированной печи Линдберга до 1600° (навеска нагревается до 1400°). Струю O_2 пропускают со скоростью ~ 150 *мл/мин*. В этих условиях происходит полное сгорание в отсутствие флюса, и газовая бюретка Линдберга наполняется за $\sim 3{,}5$ мин. При напряжении на трансформаторе 118 *в* начальный ток 270 *ма* (во время

XUM

сожжения увеличивается до 310 *ма*). Сеточный ток меняется от 50 до 60 *ма*. Погрешность определения С 0,033%. М. П.

19593. Анализ бинарных сплавов на основе молибдена. Буш, Хигс (The analysis of binary molybdenum—base alloys. Bush G. H., Higgs D. G.), Analyst, 1955, **80**, № 952, 536—547 (англ.)

Описаны методы определения 15 элементов в бинарных сплавах на основе Mo. Навески проб растворяют в смеси HCl-HNO_3 или H_2SO_4-HNO_3; Al отделяют от Mo двойным переосаждением в виде гидроокиси и определяют с помощью оксихинолина. Mo отделяют от B в виде сульфида, B определяют потенциометрич. титрованием NaOH; Cr окисляют $(NH_4)_2S_2O_8$ в присутствии $AgNO_3$, восстанавливают до Cr^{3+} избытком соли Мора, и избыток Fe^{2+} титруют перманганатом. Co отделяют от Mo двойным переосаждением в виде гидроокиси в присутствии H_2O_2, разрушают последнюю и осаждают Co электролитически; Cu определяют иодометрически без отделения Mo; Fe отделяют от Mo двукратным переосаждением в виде $Fe(OH)_3$, Fe^{3+} восстанавливают в Ag-редукторе и титруют $K_2Cr_2O_7$ (внутренний индикатор — дифениламинсульфонат Ba). Mn окисляют висмутатом, приливают избыток соли Мора и избыток Fe^{2+} оттитровывают $KMnO_4$; Ni отделяют от Mo двойным переосаждением в виде диметилглиоксимата, разрушают органич. в-во и осаждают Ni электролитически; Si определяют обычным для сталей путем; Ta и Nb отделяют от Mo двойным переосаждением NH_4OH, растворяют в HCl, обрабатывают водой, насыщ. SO_2, осадок доводят до постоянного веса при 1000°; при совместном присутствии Nb и Ta для разделения их используют метод с галловой к-той. Ti дважды переосаждают NH_4OH, осаждают купфероном и прокаливают при 1000° до окисла (следы Fe в окисле находят колориметрически); при малом содержании Ti определяют колориметрически с H_2O_2. W отделяют от Mo, осаждая последний H_2S, и определяют спектрофотометрически с помощью NH_4SCN; V окисляют $KMnO_4$, разрушают избыток $KMnO_4$ нитритом, а последний — $CO(NH)_2$ и титруют р-ром соли Мора. Zr отделяют от Mo осаждением H_2S, осаждают Zr купфероном, прокаливают до постоянного веса при 1000° (для определения Fe в окисле последний сплавляют с $K_2S_2O_7$ и определяют спектрофотометрически с KSCN). А. З.

19594. Применение бесстружкового метода при опробовании золотых и платиновых сплавов. Шильганова В., Квачек И., Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 4, 1001—1004 (рус.; резюме нем.)

См. РЖХим, 1955, 49218.

19595. Использование экстракции в анализе драгоценных металлов. Мак-Брайд (Solvent extraction in the analysis of the precious metals. McBryde W. A. E.), Analyst, 1955, **80**, № 952, 503—508 (англ.)

Обзор данных о применении экстракции для разделения Au и шести металлов Pt-группы с использованием галоидных комплексов, окислов, комплексов с $SnCl_2$ и органич. реактивами; рассмотрено применение экстракции в расплавленные металлы (Pb, Ni, Fe) для разделения Pt-металлов. Библ. 39 назв. А. З.

19596. Количественный макрохимический анализ стекла. Альбрехт (Quantitative makrochemische Glasanalyse. Albrecht Otto), Lab.-Praxis, 1955, **7**, № 10, 111—114; № 11, 129—130 (нем.)

Описаны методы определения SiO_2, S, Sb, BaO, R_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, CaO, MgO, Na_2O и K_2O в стекле. В. С.

19597. Бесстружковый метод определения красителей стекла. Тананаев Н. А., Ганаго Л. И., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 9, 1039—1040

На очищенную поверхность стандартного и испытуемого образцов в специально сделанные парафиновые лунки помещают по 2 капли H_2F_2 и выдерживают 5 мин. при постоянном перемешивании стеклянной парафинированной палочкой. После окончания р-ции р-ры в лунках разбавляют 2—3 каплями воды и переносят стеклянными капиллярами в обычные измерительные цилиндры емк. 10 *мл*. Лунки и стенки цилиндров обмывают водой, доводя объемы до 1,5—2 *мл*, прибавляют 3—4 капли H_2SO_4 1 : 1 и кипятят несколько секунд до просветления р-ров. При кипячении вращают цилиндры, нагревая их поверхность несколько выше оснований. Затем в эти же цилиндры добавляют соответствующие реактивы для определения того или иного красителя и выравнивают полученные окраски водой. В зависимости от содержания красителя в стекле колориметрирование проводят в первом, во втором, а иногда в третьем цилиндрах. Время одного определения 15—30 мин. Содержание красителя рассчитывают по ф-ле: $C_{и.о} = (V_{и.р}/V_{с.р})\, C_{с.о}$, где $C_{и.о}$ и $C_{с.о}$ — содержания красителя в испытуемом и стандартном образцах, %; $V_{и.р}$ и $V_{с.р}$ — объемы испытуемого и стандартного р-ров при равенстве их окрасок, *мл*. Таким путем определялось содержание в стекле Fe, Co, Ni, Cu, Mn и Cr. В. С.

19598. Бесстружковый метод определения железа в стекле. Ганаго Л. И., Тананаев Н. А., Зав. лаборатория, 1955, **21**, № 9, 1040—1041

На очищенную поверхность стандартного и испытуемого образцов стекла в специально сделанные парафиновые лунки помещают по 2 капли H_2F_2 и выдерживают в течение 5 мин. при постоянном перемешивании стеклянной парафинированной палочкой. После окончания р-ции р-ры в лунках разбавляют 2—3 каплями воды и переносят обыкновенными стеклянными капиллярами в платиновые лодочки или тигли. Лунки и капилляры промывают 4—5 раз водой, нанося каждый раз по одной капле и присоединяя ее к основным р-рам, которые затем выпаривают досуха. К сухим остаткам приливают 5—6 капель воды и 3—4 капли H_2SO_4 1 : 3 и кипятят несколько секунд до просветления. Затем р-ры количественно переносят в цилиндры емк. 10 *мл*, обмывают дно и стенки тиглей водой, прибавляют по 4—5 капель 3%-ного р-ра $(NH_4)_2S_2O_8$, по две капли H_2SO_4 1 : 3 и насыщ. р-р NH_4SCN по 0,1 *мл* на каждый миллилитр р-ра. Окраски выравнивают, разбавляя более интенсивно окрашенный р-р спец. жидкостью (к 100 *мл* воды прибавляют 10 *мл* H_2SO_4 1 : 3 и 10 *мл* насыщ. р-ра KSCN). При высоком содержании Fe в стекле (десятые доли процента) колориметрирование ведут во втором цилиндре. Содержание железа рассчитывают по ф-ле: $C_{и.о} = (V_{и.р}/V_{с.р})\, C_{с.о}$, где $C_{и.о}$ и $C_{с.о}$ — процентное содержание Fe_2O_3 в стандартном и испытуемом образцах, $V_{и.р}$ и $V_{с.р}$ — окончательные объемы окрашенных р-ров, соответств. испытуемому и стандартному образцам. Метод дает такие же точные результаты, как и фотоколориметрич. метод. В. С.

19599. Точный метод определения воды. Леруа (Une méthode correcte de dosage de l'eau. Leroy R.), Chim. analyt., 1954, **36**, № 11, 294—301 (франц.)

Классич. методы определения H_2O для научных целей неприемлемы, хотя удобны и достаточно точны для практич. целей. Нагревание в-ва до т-ры $> 100°$ никогда не освобождает его полностью от H_2O. Дегидратация зависит от т-ры и давления пара p, а ф-ла, характеризующая вынужденную связь H_2O, содержит множитель $\lg p_0/p$, который при $p \to 0$ стремится к бесконечности. В в-ве всегда остается некоторое кол-во H_2O, так как для ее удаления потребовалась бы бесконечно большая энергия. Этот неудалимый остаток H_2O нужно вычислить. Хотя механизм связи мо-

XUM

лекул H_2O в слое Гельмгольца и в последующих слоях различен, в обоих случаях существует аналогичная линейная зависимость между содержанием и вынужденной связью H_2O в в-ве и «сухостью», на основе которой вычисляют остаток H_2O. Однако механизм дегидратации не может быть исследован математически; для этой цели дан графич. метод (гидрографич. диаграмма Изананке). Для определения общей влажности, исследуемое в-во доводят до определенной т-ры и измеряют потерю влаги, повторяя эту операцию для нескольких т-р. Отсюда методом приближений вычисляют сухость и величину действительного остатка H_2O, которая будет выше вычисленной только на основании потери веса. Подтверждена правильность лабор. практики медленной постепенной сушки в-в в сушильных шкафах, хотя при этом и не обращают внимания ни на неудалимый остаток, ни на решающее значение давления паров в-ва. Подчеркивается необходимость пересмотра классич. методов определения H_2O на новой основе. В. М.

19600. Определение низкой щелочности или кислотности в воде. Ларсон, Хенли (Determination of low alkalinity or acidity in water. Larson T. E., Henley Laurel), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 851—852 (англ.)

Метод определения низкой щелочности и кислотности основан на том принципе, что небольшие приращения кислотности (после нейтр-ции) увеличивают конц-ию H^+ по линейной функции. Экстраполяция до $1 \cdot 10^{-7}$ моля H^+ на 1 *л* позволяет точно определить точку нейтр-ции. Для определения минер. кислотности в практич. условиях титруют 0,02 н. H_2SO_4 и экстраполируют до нуля (H^+); затем титруют избытком 0,02 н. NaOH и экстраполируют до нуля (OH^-). Разность между обеими конечными точками соответствует кислотности за счет слабых кислот (исключая CO_2). При титровании 0,02 н. H_2SO_4 200 *мл* испытуемой воды со щелочностью от —1 до +1 γ/*мл*, погрешность 0,05 γ/*мл* (из расчета на $CaCO_3$) В. М.

19601. Определение атмосферных загрязнений методом фотометрии в ультрафиолетовой области. Трой (Measurement of atmospheric pollution by ultraviolet photometry. Troy D. J.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1217—1221 (англ.)

Для определения конц-ии токсичных газов и паров в атмосфере предложен портативный УФ-фотометр. Диапазон волн для измерения расширен, что повышает чувствительность и избирательность прибора. Прибор состоит из двух фотоэлементов (ФЭ) типа 935 RCA, расположенных параллельно на противоположных концах кюветы (К), содержащей пробу, а также из оптич. устройства и фотометрич. цепи. Между левым ФЭ и К находится бактерицидная Hg-лампа, работающая от цепи стабилизованного переменного тока 115 *в*. Конденсация капель Hg внутри лампы устраняется электронагревателем, помещенным на ее поверхности. На ФЭ подается ток 10 μ*а*. Измерение тока производят электронным микроамперметром. Прибор позволяет измерять от 0,1 до 10% светопоглощения. При внешнем подключении более совершенного электронного микроамперметра и понижении силы тока до 1 μ*а* минимально определяемая конц-ия понижается (для Cl_2 и CS_2 до 2,3 и 7,5% соответственно). При употреблении фильтров возможно определять одни газы в присутствии других. Так, при 254 *м*μ прибор чувствителен к Hg, O_3, C_6H_6 и его производным кетонам, хлорированным этиленам и SO_2, а в пределах 313, 365, 405 и 436 *м*μ — к NO_2, CS_2, Cl_2 и Br_2. Описан прибор для калибровки, служащий для приготовления смеси постоянного состава и подающий ее с постоянной скоростью 500 *мл/мин*. Конц-ию можно изменять в широких пределах (20—0,00001%). В. К.

19602. Отбор проб и определение загрязнений в воздухе. Силверман (Sampling and analyzing air for contaminants. Silverman Leslie), Air Condit. Heat. and Ventilat., 1955, **52**, № 8, 88—100 (англ.)

Обзор методов отбора и анализа проб воздуха для определения различных загрязнений и применяемой при этом аппаратуры. Приведены многочисленные примеры применения хим., электрич., оптич. термохимич. и других методов определения содержания различных газо- и парообразных в-в в воздухе; указаны их чувствительности и области использования. Библ. 70 назв. Н. П.

См. также: Полярография 22106, 22107. Др. вопр. 22204, 22279, 22285, 22293—22295, 22297; 7329Бх, 7381Бх, 7382Бх, 7389Бх

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

19603. Современные печи для сожжения в органическом элементарном анализе. Циммерман (Neuzeitliche Verbrennungsöfen für die organische Elementaranalyse. Zimmermann Wolfgang), Chem. Technik, 1955, **7**, № 10, 595—598 (нем.)

Описаны современные конструкции печей для сожжения, применяемые при элементарном полумикро- и микроанализе органич. в-в. Библ. 7 назв. Т. А.

19604. Реакции органического синтеза, пригодные для качественного анализа.— (Organic synthesis reactions effective for qualitative analysis.—), Chem. and Engng News, 1953, **31**, № 7, 662—664 (англ.)

Отчет о 6-й годичной конференции по современным методам аналитич. химии, состоявшейся 2—5 февраля 1953 г. в Луизианском ун-те. Б. А.

19605. Идентификация спиртов методом диффракции рентгеновских лучей через их ксантогенаты. Уоррен, Маттьюс (X-ray diffraction identification of alcohols by their xanthate derivatives. Warren G. G., Matthews F. W.), Analyt. Chem, 1954, **26**, № 12, 1985—1987 (англ.)

Кристаллические производные спиртов, ксантогенаты ROCSSK (I) идентифицируют по диффракции рентгеновских лучей. Аппаратура и метод описаны ранее (Matthews F. W. и др., Analyt. Chem., 1950, **22**, 514). Удовлетворительные результаты получены при Cu-излучении (λ 1,542 Å) и Cr-излучении (λ 2,291 Å, регистрация линий $\leqslant$ 25 Å). Интенсивность линий оценивали визуально. Для приготовления образцов I стехиометрич. кол-ва KOH и CS_2 добавляли к спирту, осадок выделяли добавлением этилового эфира и употребляли для анализа без дальнейшей очистки. Примеси (продукты побочных р-ций) не мешали идентификации I описанным методом. Получены диффракционные характеристики для I различных спиртов (C_2—C_{18}). Отмечена закономерность изменения диффракционных картин производных нормальных первичных спиртов с 4, 5 и 6 атомами C или с 10—18 атомами C, а также для первичных изосоединений, содержащих 3, 4 и 5 атомов C. При увеличении длины цепи *d* возрастает. Метод применим для идентификации большого числа спиртов, в том числе и многоатомных. Л. Ч.

19606. Новый микрометод определения лимонной кислоты. Рейфер И., Бюл. Польской АН, Отд 2, 1955, **3**, № 4, 157—160

При новом методе определения лимонной к-ты (I) синтез пентабромацетона (II) ведут в водн. среде в присутствии хлороформа (III), экстрагирующего II в мо-

мент его образования, что исключает вредное влияние избытка $KMnO_4$ и KBr, а также необходимость охлаждения р-ров до низкой (—15°) т-ры. Колориметрич. определение **I** основано на р-ции **II** с резорцином (**IV**). К 5 *мл* р-ра (0,5—40 γ **I**) добавляют в присутствии **III** последовательно водн. р-ры H_2SO_4, KBr и $KMnO_4$. После восстановления $KMnO_4$ р-ром H_2O_2 образующийся **II** экстрагируют **III** при энергичном встряхивании. Водн. р-р еще дважды обрабатывают небольшими порциями **III**. **III** испаряют и к сухому остатку добавляют 0,2 *мл* р-ра фосфатно-карбонатного буферного р-ра, 1 *мл* 2,5%-ного р-ра **IV** и 3,8 *мл* 5%-ного р-ра $(NH_4)_2SO_4$. Полученный р-р после охлаждения водой со льдом колориметрируют (колориметр Лейтца с голубым фильтром С). Закон Бера выполняется при 8—40 γ **I**. При т-ре 0—2°, в присутствии щел. буферного р-ра и NH_4^+ окраска устойчива в течение часа. Рекомендуется применять свежеприготовленный р-р **IV**, дополнительно обесцвеченный активированным углем. Определению не мешает присутствие в р-ре $\leqslant$ 0,4% восстанавливающих сахаридов. Метод применим для определения **I** в растительном и животном материале. Продолжительность анализа (включая отделение белков) 40 мин. Определение **I** в моче человека занимает 15 мин. Погрешность метода ±5%. Л. Х.

19607. Об открытии бензойной кислоты гидроксилированием. Р о м е н, М а р з а, М е н а р (Sur la caractérisation de l'acide benzoïque par hydroxylation. R o m a i n P i e r r e, M a r z a t J e a n, M e s n a r d P i e r r e), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1954, **92**, № 4, 178—180 (франц.)

Метод открытия бензойной к-ты основан на переводе ее в салициловую. Несколько *сг* бензойной к-ты суспендируют в 5 *мл* воды и добавляют 2 капли водн. р-ра $FeSO_4$ (1 : 40) или еще лучше 25%-ного р-ра соли Мора и 1 *мл* H_2O_2 (10%-ной по объему). Развивающаяся фиолетовая окраска р-ра становится более интенсивной при добавлении р-ра $FeSO_4$. Фильтрование р-ра облегчает наблюдение окраски. В дальнейшем в присутствии избытка Fe^{2+} окраска р-ра переходит в коричневую за счет образования соединений типа гуминовых к-т. Отмечено, что р-ция гидроксилирования бензойной к-ты с H_2O_2 происходит быстро в присутствии иона Fe^{2+}, а не Fe^{3+}. В. Щ.

19608. Разделение органических кислот из растительного материала методом распределительной хроматографии на бумаге и колонках силикагеля. Ш к о л ь н и к Р. Я., Тр. комис. по аналит. химии АН СССР, 1955, **6**, 502—508

Органические к-ты (**I**) извлекают из суспензий сухого растительного материала в 4 н. H_2SO_4 с добавкой асбеста экстрагированием эфиром. **I** из эфирного слоя извлекают водой. Для качеств. идентификации **I** применяют хроматографию на бумаге; подвижные р-рители: 1) C_2H_5OH-NH_4OH-H_2O (90 : 5 : 5), 2) смесь 30 *г* фенола, 10 *мл* воды, 0,4 *мл* 90%-ной HCOOH, 3) $CHCl_3$-C_2H_5OH-90%-ная HCOOH (2 : 1 : 2) и 4) C_4H_9OH, насыщ. HCOOH и водой (18 : 2 : 9). Наилучшие результаты получены с последним р-рителем. Приведены значения R_f для щавелевой (0,09), винной (0,21), лимонной (0,31), яблочной (0,46), гликолевой (0,56), янтарной (0,68), фумаровой (0,72) к-т. Для колич. определения применяют хроматографию на колонках силикагеля, изготовленного из силиката Na (Isherwood F. A., Biochem., 1946, **40**, № 5, 688). Использована фракция адсорбента, осаждающаяся из водн. взвеси в течение первых 10 мин. В случае близких R_f разделение производят не из водн. р-ров, а из р-ра в смеси C_4H-OH-$CHCl_3$ (35 : 65). Приведены результаты определения ОК в экстрактах ягод черники, брусники и молодило. Метод доработан неполностью. В. А.

19609. Определение изомеров ксилола. М л о д е ц к а я (Oznaczanie izomerów ksylenu Młodecka J.), Przem. chem., 1955, **11**, № 6, 315—317 (польск.; резюме русс., англ.)

Метод основан на нитровании ксилола смесью HNO_3 и H_2SO_4 с последующим весовым определением *м*-ксилола после кристаллизации из ацетона его тринитропроизводного, а *п*-ксилола — после кристаллизации из C_2H_5OH его 2,3- и 2,6-динитропроизводных. Две параллельные пробы по 5 *мл* ксилола помещают в 500-*мл* конич. колбы, охлаждаемые смесью воды со льдом, добавляют в каждую колбу по каплям 25 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,32), а затем 100 *мл* H_2SO_4 (уд. в. 1,84), перемешивают 1 час и выдерживают 30 мин. при ~20°, а затем 2 часа на водяной бане. После охлаждения приливают 450 *мл* воды, перемешивают и оставляют на 3—4 часа. Выпавшие кристаллы нитропроизводных *м*- и *п*-ксилола отфильтровывают через тигель Шотта 2G2, промывают 150 *мл* (малыми порциями) холодной воды. Кристаллы обеих проб объединяют, добавляют 175—200 *мл* ацетона и нагревают (с холодильником) до растворения осадков. Р-р быстро охлаждают и оставляют кристаллизоваться в течение 30 мин., после чего выдерживают в термостате 15 мин. при т-ре 14—16°. Кристаллы быстро отсасывают через фильтр Шотта (при окрашивании осадка в желтый цвет его промывают 5 *мл* ацетона). Осадок тринитро-*м*-ксилола высушивают при 95° и взвешивают. Из р-ра отгоняют ацетон и остаток сушат 10—15 мин. при 85° для удаления $(CH_3)_2CO$. Остаток растворяют в 100 *мл* C_2H_5OH. Быстро переносят колбу в холодную воду со льдом, выдерживают в ней 1 час и после 15-минутной выдержки при 14—16° выпавшие кристаллы отсасывают через тигель Шотта, сушат при 85° и взвешивают. Содержание *о*-ксилола определяют по разности. Погрешность $\leqslant$ 5%. Ц. Ф.

19610. Определение незамещенного пара-положения в фенолах. С о л о у э й, С а н т о р о (Detection of unsubstituted para position in phenols. S o l o w a y S a u l, S a n t o r o A n g e l o), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 798—800 (англ.)

Свободное пара-положение в фенолах (**I**) определяют окислением последних в красители ионом $S_2O_8^{2-}$ в аммиачном р-ре в присутствии каталитич. кол-в Ag^+. Навеску **I** 10—20 *мг* растворяют в 1 *мл* 2*M* водн. р-ра NaOH. Если **I** растворяется неполностью, добавляют 2—3 капли пиридина. Прибавляют 50 *мг* Zn-пыли и нагревают с обратным холодильником $\leqslant$ 5 мин. После центрифугирования и декантации к прозрачной жидкости добавляют 2 *мл* конц. NH_4OH, 2 капли 2*M* $AgNO_3$ и 10—20 *г* $K_2S_2O_8$. В присутствии **I** со свободным пара-положением не позже чем через 5—15 сек. р-р окрашивается в зеленый, зелено-синий или синий цвета, в присутствии **I** с заместителем в пара-положении — в желтый, оранжевый и янтарный цвета. Р-р повторно нагревают с 30 *мг* Zn-пыли, центрифугируют и окисляют встряхиванием на воздухе; при этом р-р снова приобретает первоначальную окраску. На основании сравнения спектров поглощения и окраски р-ров индофенолов и полученных красителей сделан вывод, что последние являются производными первых. Замечено, что пара-галоидозамещенные **I** в указанных условиях также дают синий краситель, что сопровождается, очевидно, миграцией галоида в ядре. Н. М.

19611. Амперометрическое титрование органических оснований. III. Титрование пикриновой, пикролоновой, стифниновой и флавиановой кислотами, а также ализаринсульфонатом натрия. З ы к а (Polarometrické titrace organických basí. III. Titrace kyselinou pikrovou, pikrolonovou, styfnovou, flavianvou a alizarinsulfonanem sodným. Z ý k a J a r o s l a v), Českosl.

XUM

farmac., 1955, 4, № 6, 301—305 (чеш; рез. русс., англ.)

Исследована возможность применения р-ций осаждения солей органич. оснований (I) при помощи нитро- и сульфофенолов для их амперометрич. определения. К р-ру I при перемешивании прибавляли 0,01 *M* водн. р-ры пикриновой (II), стифниновой (III), флавиановой (IV) к-т или ализаринсульфоната натрия (V). II осаждает стрихнин (VI) из р-ра нитрата (10—50 *мг*) при pH 4,6—7 в виде желтого осадка $C_6H_9O_7N_3 \cdot C_{21}H_{22}O_2N_2$. Цинхонин (VII) (5—20 *мг*) осаждается при pH 4,6 в виде осадка $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2C_6H_9O_7N_3$. Папаверин (VIII) выпадает из р-ра его хлорида (5—50 *мг*) при pH 4,6—7 в виде осадка $C_{20}H_{21}O_4N \cdot C_6H_9O_7N_3$. Погрешность метода во всех трех случаях $\pm 1\%$ (прилагаемое напряжение—0,4 *в*). IV осаждает хинин (IX) из р-ра его хлорида ($\sim$20 *мг*) в виде желтого осадка $C_{10}H_6O_8N_2S \cdot C_{20}H_{24}O_2N_2$; погрешность метода $\pm 3\%$. VII осаждается в виде желтого осадка $C_{10}H_6O_8N_2S \cdot C_{19}H_{22}{=}ON_2$; погрешность метода $\pm 5\%$. Напряжение—1,2 *в*, pH 4,6—7. V осаждает VI из р-ра нитрата ($\sim$20 *мг*) в 0,3 н. KCl в виде коричневого осадка $C_{14}H_7O_7SNa \cdot 2C_{21}H_{22}O_2N_2$; погрешность метода —4%. IX осаждается из р-ра его хлорида (10—20 *мг*) в 0,3 н. KCl в виде кармино-красного осадка $C_{14}H_7O_7SNa \cdot C_{20}H_{24}O_2N_2$; погрешность метода $\pm 2\%$. VIII осаждается из р-ра его хлорида (20—40 *мг*) в 0,6 н. KCl в виде желто-коричневого осадка $C_{14}H_7O_7SNa \cdot C_{20}H_{21}O_4N$. Наркотин (X) осаждается из р-ра его хлорида (10—20 *мг*) в 0,3 н. KCl в виде коричневого осадка $C_{14}H_7O_7SNa \cdot C_{22}H_{23}O_7N$. Погрешность метода в обоих последних случаях $\pm 1\%$. Напряжение при титровании V составляет — 0,65 *в*. Попытки определения новокаина, антипирина, пирамидона, кодеина, кокаина, атропина и IX при помощи II, а также VI, VIII и IX при помощи IV не привели к положительным результатам. Пикролоновая к-та и III не применимы для определений I. Определения производили на полярографе Гейровского типа V 301 (1949 г.) с применением капельного Hg-катода и насыщ. Hg_2Cl_2-анода. Сообщение РЖХим, 1956, 1197. Н. Т.

19612. Гидразиновый метод определения диметиламина в смесях, содержащих аммиак и метиламины. Алексеев Н. Ф., Двинянина М. П., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 10, 1166—1168

Анализируемый основной р-р (10—25 *мл*) нейтрализуют 3 н. HCl до кислой р-ции по метиловому красному, добавляют 10 *мл* 40%-ного р-ра $NaNO_2$ и 6 *мл* лед. CH_3COOH. Через 10 мин. разрушают оставшуюся HNO_2 осторожным приливанием сульфаминовой к-ты (150 *г/л*) при охлаждении снегом до прекращения газовыделения, после чего добавляют еще 3—4 *мл* р-ра сульфаминовой к-ты. Затем добавляют 10 *мл* конц. HCl и 15 *г* гранулированного Zn. Восстановление продолжается 20—25 мин. Жидкость сливают в стакан для титрования, и Zn трижды споласкивают небольшими порциями воды. Добавляют 70 *мл* конц. HCl, охлаждают до комнатной т-ры и титруют 0,1 или 0,5 н. р-ром KJO_3 (эквивалент равен 0,2 моля). Титруемая смесь при приливании р-ра KJO_3 становится светлокоричневой. Эта окраска постепенно углубляется, а к концу титрования быстро светлеет, переходя в желтоватую. На 1 моль диметиламина требуется 2 окислительных эквивалента. Относительная ошибка определений составляет 1% и менее, продолжительность 1 час. Образовавшийся диметилгидразин можно титровать потенциометрически с Pt-электродом. В анализируемом р-ре общее содержание аминов и аммиака в сумме не должно превышать 25 *г/л*, считая на свободные основания. В. С.

19613. Чувствительная и специфическая реакция на никотин. Луис (Reacción sensible y especifica de la nicotina. Luis Policarpo), Monit. farmac. y terap., 1954, **60**, № 1582, 161—166 (исп.)

По методу А к 1 *мл* исследуемого р-ра, содержащего 10—100 γ никотина (I), прибавляют 0,15—0,20 *мл* фосфатно-ацетатной суспензии $NaBiO_3$, полученной растиранием в ступке 1 *г* $NaBiO_3$ с 30 *мл* фосфатно-ацетатной смеси (15,5 *г* NaH_2PO_4 и 50 *мл* CH_3COOH доводят до 100 *мл* водой), погружают на 2 мин. в водяную баню с т-рой 55—60° при непрерывном перемешивании, охлаждают и сливают жидкость в другую пробирку, стараясь, чтобы перешло миним. кол-во $NaBiO_3$ и прибавляют кристалл $H_2C_2O_4$. Нагревают на водяной бане до обесцвечивания и прибавляют по стенке 2—2,5 *мл* конц. H_2SO_4 или 1,2—1,5 *мл* 8—10%-ного олеума. На месте соприкосновения слоев в присутствии $> 10\ \gamma$ I возникает красно-фиолетовое кольцо, при перемешивании идет энергичная р-ция и все содержимое пробирки окрашивается в интенсивный красно-фиолетовый (при кол-ве I $< 100\ \gamma$) или розовый (при кол-ве I $< 10\ \gamma$) цвет. Чувствительность 2γ/*мл*. Предельная конц-ия 1 : 500 000. По методу В к 1 *мл* исследуемого р-ра, содержащего 10—100 γ I, прибавляют 0,10 *мл* фосфатного р-ра (31 *г* NaH_2PO_4, 7 *мл* 85%-ной H_3PO_4 и вода до 100 *мл*) и 1 каплю суспензии PbO_2, полученной окислением р-ра 10 *г* $Pb(C_2H_3O_2)_2$ в 100 *мл* 15%-ной CH_3COOH гипохлоритом, погружают на 2 мин. в водяную баню с т-рой 55° и фильтруют. К фильтрату добавляют кристалл $H_2C_2O_4$ и нагревают на кипящей водяной бане. Прибавляют по стенке 1,5 *мл* конц. H_2SO_4 или 1 *мл* олеума. В присутствии I появляется красно-фиолетовое кольцо. При перемешивании происходит энергичная р-ция и вся жидкость в пробирке окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Чувствительность 1,25 γ/*мл*. Предельная конц-ия 1 : 800 000. По методу С поступают аналогично В, но р-р после нагревания на водяной бане охлаждают до 10°, переливают в колбочку и добавляют по каплям насыщ. р-р Na_2CO_3 до синей окраски по лакмусу. Затем прибавляют 1—2 *мл* $CHCl_3$, перемешивают 1—2 мин., отделяют слой $CHCl_3$ и прибавляют 5—8 капель H_2SO_4. В присутствии I появляется розовое окрашивание. Чувствительность 2,5 γ/*мл*. Предельная конц-ия 1 : 400 000. По микрометоду D в микропробирку вносят 1 каплю исследуемого р-ра, содержащего 1—10 γ I, прибавляют 1 каплю суспензии $NaBiO_3$, приготовленной по А, и помещают на 2 мин. в водяную баню с т-рой 55°, добавляют кристалл $H_2C_2O_4$ и по охлаждении приливают по стенке 0,3 *мл* конц. H_2SO_4. При кол-ве I $\geqslant 1\ \gamma$ появляется красное кольцо. После перемешивания жидкость окрашивается в розовый цвет. Чувствительность 0,16 γ в 0,05 *мл*. Предельная конц-ия 1 : 300 000. Присутствие 5—20-кратного избытка 35 других алкалоидов, 3 синтетич. анестетиков, пиридина и его производных не препятствует определению. Присутствие галоидопроизводных препятствует р-ции. Метод пригоден для определения I во внутренностях. Б. А.

19614. Идентификация эфиров *n*-оксибензойной кислоты при помощи хроматографии на бумаге. Курли (Riconoscimento di esteri dell'acido P-ossibenzoico con la cromatografia su carta. Curli Giorgio), Ind. conserve, 1955, **30**, № 3, 178 (итал.)

0,1—0,2 *г* исследуемой смеси обрабатывают 1 *мл* 30%-ного р-ра KOH и кипятят с обратным холодильником 20 мин. Охлаждают и прибавляют 5 *мл* насыщ. р-ра K_2CO_3 и 5 *мл* х. ч. C_6H_6. Отделяют бензольный слой, добавляют 1—2 *г* KOH (куском) и 2 *мл* CS_2. Плотно закрывают и выдерживают 5—6 час. при встряхивании. Переносят в чашку, удаляют непрореагировавший KOH и упаривают на кипящей водяной бане досуха. Остаток растворяют в воде и хроматографируют на бумаге ватман № 1 восходящим способом, применяя в качестве подвижной фазы C_4H_9OH, насыщ. 2%-ным р-ром KOH. Для опрыскивания употребляют

реактив Гроте. R_f(при 18°) полученных алкилксантогенатов К: метил- 0,17; этил- 0,26; пропил-0,40; бутил-0,51. Вместо реактива Гроте можно применять р-р 1 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 1 *г* CH_3COOH в 100 *мл* воды. Б. А.

19615. Применение методов инфракрасной спектроскопии для количественного анализа многокомпонентных систем, в частности для определения изомеров гексахлорциклогексана. Мекке, Муттер (Infrarotspektroskopische Methoden zur quantitativen Analyse von Mehrstoffsystemen am Beispiel der Isomeren des Hexachlorcyclohexans. Mecke R., Mutter R.), Z. Elektrochem., 1954, 58, № 1, 1—8 (нем.)

Описан метод определения состава смеси изомеров ГХЦГ. Разработаны варианты для: 1) смеси двух изомеров (α- и γ-ГХЦГ); 2) смеси нескольких изомеров в технич. продукте (α-, γ- и δ-ГХЦГ). Для смеси α и γ-ГХЦГ анализ осуществляется по двум полосам поглощения при 10,79 и 10,99 μ. Анализ производили по чистым эталонным в-вам и их смесям (0, 20, 40, 60, 80 и 100% γ-ГХЦГ). Полоса при 10,79 μ принадлежит α-изомеру, при 10,99 μ — γ-изомеру. Для определения α-, γ- и δ-ГХЦГ в технич. продукте были сняты спектры поглощения чистых эталонных в-в. Определены следующие полосы поглощения в μ: α-ГХЦГ 7,45; 7,62; 7,93; 8,18; 9,07; 10,49; 10,79; 12,59; 13,09; γ-ГХЦГ 7,46; 7,83; 8,06; 9,67; 10,33; 10,49; 10,99; 11,83; 12,72; δ-ГХЦГ 7,53; 7,83, 8,11; 9,71; 10,16; 10,49; 10,79; 12,93; 13,22. Учитывали суммарное поглощение каждого изомера в 27 точках (максимумы полос поглощения для 9 полос каждого из 3 изомеров) и определяли сначала общее содержание, а потом содержание каждого изомера в отдельности. Содержание α-, γ- и δ-ГХЦГ в технич. продукте составляло 60—63%; 37—40% приходилось на долю неизвестных примесей. Измерения производили на двулучевом ИК-спектрометре Перкина — Эльмера 21 с соляной призмой в области 7—15 μ в р-ре в CS_2 (100 *мг* в 5 *мл*) при длине кювет ~1 *мм* для смеси α- и γ-изомеров и 1,35 *мм* для трех изомеров. При измерениях учитывались светорассеяние в приборе и рассеяние на стенках кюветы (методом двух кювет и экстраполяции к нулевой толщине слоя исследуемого в-ва). Погрешность < 2%. Е. П.

19616. Определение нитрофурана полярографическим методом. Мисс, Киале (Dozarea nitrofuranului pe cale polarografica. Miss A., Chiale Ruxandra), Rev. chim., 1955, 6, № 1, 41—46 (рум.; резюме русс.)

Нитрофуран (I) образует две волны полярографич. восстановления, по высоте которых можно определить > 0,5 γ/*мл* I. При употреблении микроаппаратуры определяемый минимум составляет несколько сотых γ I. Т. Л.

19617. Определение *n*-хлоранилина потенциометрическим методом. Мисс, Янку (Dozarea *n*-cloranilinei pe cale potentiometrica. Miss A., Iancu Silvia), Rev. chim., 1954, 5, № 11, 563—565 (рум.; резюме русс.)

Анализируемый р-р, содержащий 0,016—0,1 *г* *n*-хлоранилина (I), разбавляют до ~50 *мл*, подкисляют 10%-ной HCl по конго красному и потенциометрически титруют 0,1 н. $NaNO_2$. При приближении к конечной точке титрованный р-р добавляют порциями по 0,05 *мл*. Содержание I (в %) вычисляют по ф-ле: $x = 1{,}2757\ nf/a$, где n — кол-во 0,1 н. $NaNO_2$ в *мл*, f — фактор нормальности, α — кол-во р-ра I в *мл*. При анализе твердых препаратов (хлоргидрат I) навеску растворяют в воде, разбавляют, подкисляют HCl и титруют, как указано выше. Присутствие суспензии не мешает титрованию. Т. Л.

19618. Открытие тетрахлор-*n*-бензохинона капельным методом. Фейгль, Жентил, Маринс (Nachweis von Chloranil in der Tüpfelanalyse. Feigl F., Gentil V., Marins J. E. R.), Analyt. Chim. Acta, 1955, 13, № 3, 210—213 (нем.; резюме, англ., франц.)

Несмотря на сильно выраженные окислительные свойства, тетрахлор-*n*-бензохинон (I) не окисляет *n*-диметиламинодифенилметана (II) в эфирных, бензольных или хлороформных р-рах. Повидимому, I и II образуют в органич. р-рителях устойчивые сольваты, не вступающие в окислительно-восстановительное взаимодействие. Однако после выпаривания р-рителя из р-ра I + II на фильтровальной бумаге или капельной пластинке появляется темносиняя окраска продукта окисления II — хиноидного дифенилметанового красителя. В качестве реактива для селективного открытия I в присутствии хинона применяют 1%-ный эфирный р-р II. Открываемый минимум 0,25 γ I. Описанная р-ция применима для предварительного открытия ряда ароматич. соединений, подвергающихся окислительному расщеплению с образованием I. Каплю анализируемого р-ра или небольшое кол-во твердого в-ва сначала окисляют при нагревании смесью насыщ. р-ра $KClO_3$ + + конц. HCl до прекращения выделения Cl_2. Затем смесь охлаждают, добавляют 2—3 капли воды, экстрагируют I 5—10 каплями эфира и в эфирном слое открывают I. Некоторые ароматич. соединения (ализарин, антрахинон, антрацен, бензойная к-та, хромотроповая к-та, кодеин, куркумин, эллаговая к-та, гексахлорбензол, морин, хлоргидрат морфина, нафталин, α-нитрозонафтол, фталевая к-та, пирогаллол, хинализарин, хлоргидрат хинина, сахарин, судан III) не окисляются до I при действии $KClO_3$ + HCl. Возможность образования I зависит от особенностей структуры соединения и наличия определенных атомных групп в его составе. Н. П.

19619. Определение ацетата дезоксикортикостерона с применением соли тетразолия. Кирстен, Шёстедт (Determination of desoxycorticosterone acetate using tetrazoliumsalt. Kirsten Wolfgang, Sjöstedt Ulla), Mikrochim. acta, 1954, № 6, 73, 730—734 (англ.; резюме нем., франц.)

Описанный ранее метод (Mader W. J., Buck R. R., Analyt. Chem., 1952, 24, 666) дает не всегда воспроизводимые результаты. Целесообразнее вести анализ следующим образом: 1—5 *мл* пробы, содержащей 0,05—0,25 *мг* гормона (I) в виде р-ра в 99,5%-ном спирте, разбавляют спиртом до ~5 *мл*, прибавляют 2 *мл* $(CH_3)_4NOH$ (10 *мл* 25%-ного водн. р-ра растворяют в 500 *мл* 99,5%-ного спирта; 15 *мл* прозрачного р-ра смешивают с 30 *мл* воды и титруют 0,1 н. HCl; оттитрованный р-р (0,04—0,06 н.) предохраняют от CO), разбавляют до 10 *мл* спиртом, добавляют 1 *мл* р-ра хлористого 2,3,5-трифенилтетразолия (II) (250 *г* II растворяют в 50 *мл* 99,5%-ного спирта; р-р годен 1 день, его хранят в темной склянке). Работу ведут при слабом освещении, а после добавления II колбу немедленно помещают в темное место. Окраску р-ра колориметрируют через 30 мин. после добавления II; кол-во I вычисляют по калибровочной кривой. М. П.

19620. Чувствительная и специфическая проба на кумарин с помощью фотокатализа. Фейгль, Фейгль, Голдстейн (A sensitive and specific test for coumarin through photocatalysis. Feigl F., Feigl H. E., Goldstein D.) J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 15, 4162—4163 (англ.)

При облучении УФ-лучами нефлуоресцирующая *цис*-форма *о*-оксикоричной к-ты, образующаяся при растворении кумарина (I) в щел. р-ре, переходит в флуоресцирующую *транс*-форму. Для открытия I каплю эфирного р-ра пробы или малую твердую пробу помещают в микропробирку, открытый конец последней закрывают бумагой, смоченной щел. р-ром, погружают

пробирку в горячую воду, через несколько минут бумагу помещают под кварцевую лампу. В присутствии I появляется желто-зеленая флуоресценция. А. З.

19621. Колориметрический метод определения капсаицина в лекарственном сырье. Шульте, Крюгер (Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Capsaicin in Drogen. Schulte K. E., Krüger H. M.), Z. analyt. Chem., 1955, **147**, № 4, 266—270 (нем.)

При взаимодействии капсаицина (I) с диазобензолсульфокислотой в спирт. р-ре в присутствии щелочи образуется красный азокраситель ($\lambda_{макс}$ 3500 и 4900 A). Побочные р-ции устраняют добавлением избытка NaJ. I выделяют хроматографией на колонке с Al_2O_3 и прокаленным углем. Для вымывания I употребляют 96%-ный спирт. Фотометрируют при 3500 A. Метод позволяет определить 10 γ I в 5 *мл* спирт. р-ра. Г. К.

19622. Гидразид изоникотиновой кислоты — реактив для определения Δ'-3-кетостероидов. Определение проджестерона и пропионата тестостерона в масляных растворах. Амбергер (Isonicotinic acid hydrazide as a reagent for determination of Δ'-3-ketosteroids. Determination of progesterone and testosterone propionate in oil solutions. Umberger Ernest J.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 768—773 (англ.)

Метод определения Δ'-3-кетостероидов (I) основан на образовании гидразонов при взаимодействии I с гидразидом изоникотиновой к-ты в среде абс. спирта при подкислении HCl. Желтое соединение имеет максимум поглощения при 380 *мμ*. Метод применен для анализа р-ров пропионата тестостерона (II) и проджестерона (III) в растительном масле. При конц-ии I 10 *мг/мл* применяют метод хроматографич. разделения II и III на колонке флоризила. Для проявления употребляют смесь изооктан-хлороформ (2 : 1). II вымывают смесью изооктан-хлороформ (1 : 1), III — хлороформом. Р-ритель отгоняют. Остаток растворяют в абс. спирте, прибавляют реактив и после 1-часовой выдержки при 18—20° определяют II и III с помощью спектрофотометра Бекмена, модели B или DU с 1-*см* кюветой. М. Ш.

19623. Колориметрический метод обнаружения и определения гидразида изоникотиновой кислоты при помощи эпихлоргидрина. Ваксмундзкий, Романовский (Kolorymetryczna metoda wykrywania i oznaczania hydrazydu kwasu izonikotynowego za pomoca epichlorhydryny. Waksmundzki Andrzej, Romanowski Henryk), Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, 1953, (1955), AA8, 71—76 (польск.; резюме, русс., англ.)

Авторы показали, что гидразид изоникотиновой к-ты (I) образует в спирт. р-рах ($\geqslant 60\%$ сп.) с эпихлоргидрином (II) красное окрашивание, интенсивность которого возрастает после $\sim$3 час. до максимума. Чувствительность 1—2 γ/*мл*. Колич. определения производились на электрофотоколориметре «Висомат». Калибровочные кривые построены с применением желтых фильтров, а также без фильтров. Подчинение закону Бера наблюдается при конц-иях $< 0,2\%$. Для определения I нагревают 1 таблетку (содержащую $\sim$ 50 *мг* I) с 10 *мл* воды при 60°, фильтруют и промывают небольшим кол-вом воды. После прибавления 0,5 *мл* II дополняют фильтрат спиртом до 50 *мл*, нагревают при 60—70° с обратным холодильником 4 часа и определяют оптич. плотность р-ра. Точность метода $\sim +1,5\%$. Н. Т.

19624. Полярографическое определение продуктов самоокисления в метакрилатах. Богданецкий М., Экснер И., Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 4, 917—922 (русс.; резюме нем.)

См. РЖХим, 1955, 34777.

19625. Количественное определение компонентов нуклеиновой кислоты в почве. Адамс, Бартоломью, Кларк (Measurement of nucleic acid components in soil. Adams A. P., Bartholomew W. V., Clark F. E.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1954, **18**, № 1, 40—46 (англ.)

Навеску почвы 50 *г* обрабатывают 150 *мл* 0,1 н. HCl, нагревая 10 мин. на паросборнике, фильтруют, промывают 0,1 н. HCl до удаления Ca^{2+}, а затем отмывают к-ту водой. Для извлечения органич. P промытую почву обрабатывают 330 *мл* 1 н. NaOH при 30° в течение 19 час. Почву отделяют центрифугированием и промывают 2 порциями 1 н. NaOH, добавляя промывные воды к центрифугату. pH щел. вытяжки приливанием конц. HCl доводят до 0,8 при охлаждении. В результате $\sim 1/_2$ органич. P осаждается в виде гумусного осадка, который отделяют центрифугированием, растворяют в р-ре NaOH и снова осаждают добавлением к-ты для выделения органич. растворимого P. Для отделения нуклеотидов (I) от солевого балласта в подкисленной почвенной вытяжке последнюю взбалтывают в течение часа с активированной Al_2O_3, предварительно промытой для удаления высокодисперсных частиц. Смесь переносят в трубку со стеклянным фильтром, отмывают соли водой, а затем вымывают I 300 *мл* 3 н. NH_4OH. Р-р I концентрируют, отгоняют NH_3 в вакууме, отделяют Al_2O_3 центрифугированием и дважды промывают осадок 3 н. NH_4OH. Для разделения и частичной идентификации компонентов I употребляют анионит в Cl-форме. Р-р I (pH 8) пропускают через колонку, затем колонку промывают водой и вымывают разб. HCl постепенно возрастающей конц-ии. Идентификация нуклеиновых к-т во фракциях вытекающего р-ра основана на их способности поглощать свет в интервале 255—275 *мμ*. По высоте максимума поглощения количественно оценивают содержание I в испытуемом р-ре. Однако ни для одной почвенной вытяжки не обнаружены резкие максимумы в интервале 255—275 *мμ*. На долю рибонуклеиновой к-ты приходится незначительная часть от общего содержания органич. P в почве. В двух образцах суглинистых почв, содержащих 0,057 и 0,033 вес.% органич. P, обнаружено соответственно 1 и 6 частей P рибонуклеиновой к-ты на 1 млн. частей почвы. Методом хроматографии на бумаге не обнаружены пуриновые основания в кислых почвенных вытяжках, что подтверждает вывод об отсутствии заметных кол-в рибонуклеиновой и дезоксирибонуклеиновой к-т в почве. Н. П.

19626. Новый метод определения мертиолата натрия. Станчу, Берал (Stabilirea unei metode noi pentru dozarea mertiolatului de sodiu. Stanciu N., Beral H.), Farmacia, 1955, **3**, № 2, 58—59 (рум.; резюме русс., франц.)

Навеску анализируемого в-ва $\sim$0,1 *г* растворяют в 10 *мл* воды, добавляют 10 *мл* HCl, 1 *г* KBr и избыток 0,1 н. $KBrO_3$; через 15 мин. добавляют 1 *г* KJ и через 5 мин. титруют J_2 0,1 н. $Na_2S_2O_3$. 1 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$ эквивалентен 0,004784 *г* мертиолата натрия. Описанный метод предложен в качестве стандартного. Т. Л.

19627. Определение амидов в водных и неводных растворах с помощью диффузионного метода Конвея. Халлам (Determination of amides in aqueous and non-aqueous solution by the Conway diffusion technique. Hallam H. E.), Analyst, 1955, **80**, № 952, 552—556 (англ.)

Описано определение амидного N в формамиде, ацетамиде, N-метилацетамиде, метилкарбамате, уретане и N-метилуретане в водн. р-рах и р-рах в $CHCl_3$ и CCl_4 с помощью диффузионного метода (Conway E. J. Microdiffusion analysis. 3 ed., London, Crosby, Locwood and Son Ltd, 1950). Показаны преимущества и недостатки применения метода для неводн. р-ров (рекомендуется

ХИМ

употребление силиконовой смазки в качестве фиксатора) и возможность макроопределения N. Продолжительность одного анализа при массовых определениях ~ 15 мин., погрешность ± 0,2%. А. З.

19628. Быстрый метод определения воды в органических жидкостях. Петручук (Szybka metoda oznaczania wody w cieczach organicznych. Pietruczuk R.), Przem. chem., 1955, **11**, № 6, 311—315 (польск.; резюме русс., англ.)

При добавлении к р-ру $CoCl_2$ в безводн. CH_3OH исследуемой жидкости синяя окраска р-ра $CoCl_2$ в зависимости от содержания воды в данной жидкости изменяется в фиолетовую или розовато-красную. Метод применен для определения воды в пиридине, этиловом спирте, ацетоне,а также смесях: этилацетат-CH_3COOH-ацетальдегид и CH_3COOH-уксусный ангидрид-этилацетат. В качестве эталона употребляют смесь из 120 *мл* 0,0007%-ного р-ра метилового фиолетового и 0,5 *мл* 0,1%-ного р-ра фуксина. Г. М.

19629 К. Идентификация органических соединений; качественные и количественные методы. Вейбель (Identification of organic compounds; a manual of qualitative and quantitative methods. Veibel Stig, Gad, 1954, 346 p., 40 кг.) (англ.)

См. также: Элементарный органич. анализ 7380Бх. Хроматография 22225; 5333Бх. Др. вопр. 21970, 22260

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

19630. Фульмеровский исследовательский институт. (The Fulmer Research Institute.—), Lab. Practice, 1954, **3**, № 12, 513—515 (англ.)

Статья посвящена открытию в институте новой лаборатории для механич. испытаний материалов. Кратко описано научное оборудование как этой, так и некоторых других лабораторий ин-та. Ю. Т.

19631. Центробежная сила на службе у химиков. Ультрацентрифуга. Калоус (Odstředivá síla slouží chemikům. Ultracentrifuga. Kalous Vítěz), Mat.-přírodověd. rozhl., 1954, **33**, № 3, 65—69 (чеш.)

Популярно изложены принципы разделения смеси в-в, обладающих различной плотностью, путем использования центробежной силы. Кратко описаны устройство лабораторной ультрацентрифуги и ее работа, иллюстрированные диаграммой седиментации смесей различных белков. Л. П.

19632. Прецизионный гауссметр на ядерном резонансе. Дотрепп, Польве (Un gaussmètre de précision à résonance nucléaire. Dautreppe D. Paulevé J.), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 12, 78—79 (франц.)

Если известно гиромагнитное отношение γ для некоторого ядра, то можно определить неизвестную напряженность магнитного поля H согласно соотношению $\omega=\gamma H$, где ω — частота ядерного резонанса. Для протона $\gamma_p=(2{,}6752\pm0{,}0002)\cdot10^4$. Предложенная установка содержит генератор, частота которого может изменяться переменным конденсатором, параллельно к которому присоединен набор емкостей; полоса частот генератора позволяет измерять поля от 800 до 6000 *э*. Чтобы избежать насыщения протонного резонанса, в воду добавлялся сульфат никеля; взаимодействие магнитного момента протона с магнитным моментом иона Ni уменьшает время релаксации. 0,1 *см*^{3} р-ра помещалось в высокочастотную катушку. Постоянное поле модулировалось частотой 50 *гц* и сигнал наблюдался на экране осциллографа. Резонансная частота измерялась волномером. Точность определения поля равна $5\cdot10^{-4}$. Установка позволяет также оценивать однородность постоянного поля. К. В.

19633. Применение индуктивной связи для ядерного магнитного резонанса. Рихтер, Хамфри, Йост (Link coupling for nuclear magnetic resonance. Richter Henry L., Jr, Humphrey Floyd B., Yost Don M.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 2, 190 (англ.)

Для уменьшения влияния распределенной индуктивности коаксиального кабеля (КК), с помощью которого соединяется генератор с катушкой (на частотах ~ 40 *Мгц*), авторы пользуются схемой с индуктивной связью. Катушка колебательного контура (К-1) присоединяется к генератору непосредственно. На нее наматывается вторичная катушка (К-2), соединенная КК с катушкой, содержащей образец. Согласование импедансов катушек и кабеля необязательно. Из-за сопротивления, вносимого в цепь генератора, может возникнуть провал в несколько *Мгц*. Этот провал можно перемещать, изменяя длину КК. Данные катушек: К-1—5 витков, диам. 18 *мм*, длина 24*мм*; К-2—6 витков, длина 6 *мм*. Л. Ш.

19634. Исправление к статье «Прибор для точного измерения магнитной восприимчивости». Чини, Саккони (Erratum. Cini R., Sacconi L.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 3, 124 (англ.)

19635. Масс-спектрометр типа радиочастотного линейного замедлителя. Доннер (An RF linear decelerator mass spectrometer. Donner Walter), Appl. Spectroscopy, 1954, **8**, № 4, 157—162 (англ.)

Описан масс-спектрометр типа радиочастотного линейного замедлителя с разрешающей силой 1 : 100. Образование ионов происходит в обычном источнике с пучком электронов, перпендикулярным к направлению ионного пучка. Т-ра источника может регулироваться. По выходе из источника все ионы ускоряются напряжением 2500 *в*, коллимируются и затем проходят через отверстия в электродах, к которым приложено радиочастотное напряжение. Резонансные частицы с определенной массой замедляются на величину, равную среднеквадратичному значению радиочастотного напряжения на каждом электроде, а другие частицы выходят из радиочастотного анализатора с большей энергией и отклоняются электростатич. полем. Пучок выделенных частиц (с меньшей энергией) собирается в фарадеевом цилиндре и измеряется вибрационным язычковым электрометром. Линейная развертка масс производится путем изменения частоты, приложенной к электродам. В. В.

19636. Шестисекционный β-спектрометр. Нилсен, Кофоэд-Хансен (A six gap β-ray spectrometer. Nielsen O. B., Kofoed-Hansen O.), Kgl. danske videnskab. selskab. Mat.-fys. medd., 1955, **29**, № 6, 3—19 (англ.)

Сконструирован β-спектрометр на основе теории, развитой ранее (Kofoed-Hansen O. и др., Dan. Mat. Fys. Medd., 1950, **25**, № 16). Электромагнит состоит из 6 секторов с углом 40°, в промежутках между которыми (секциях) сосредоточено круговое магнитное поле (МП). Фокусировка в вертикальной плоскости спектрометра производится путем подбора формы полюсных наконечников. При отклонении пучка от центральной пло-

скости секции неоднородности поля у полюсного наконечника действуют как цилиндрич. линзы с фокусным расстоянием $f \approx \rho/\text{tg}\,\psi$, где ρ — радиус кривизны траектории пучка, ψ — угол между пучком и ребром полюсного наконечника. Непостоянство f и ψ приводит к расширению изображения источника вдоль направления магнитного поля, но не влияет на разрешающую способность. Усиление поля у поверхности железа накладывает предел на разрешающую способность. Магнит питается от сервогенератора. Для исследования 1,5-*Мэв* β-частиц требуется намагничивающий ток 3*а* и мощность 500 *вт*. Вес магнита и обмоток 110 *кг*. Для детектирования использован Г.— М.-счетчик с 6 слюдяными окошками диам. 12 *мм*. Указана возможность замены его сцинтилляционным счетчиком с антраценовым кристаллом. Неудобство сцинтилляционного счетчика заключается в большом фоне при малых энергиях β-частиц. Форма полюсных наконечников подбиралась эмпирически на модели с одной секцией. Аберрации исследовались на линии F от ThB. Указаны пути уменьшения аберраций. Установлено соотношение между разрешением R и трансляцией T, определенной как доля частиц, попавших на пик линии: $RT^2 = 0{,}018$. Влияние различных секций друг на друга доведено до минимума путем изменения числа витков в некоторых секциях (при этом $1/R = 1{,}6\%$). Отмечено, что для получения большой разрешающей способности необходимо работать с одной секцией. Пространство без поля у оси спектрометра позволяет использовать его для исследования совпадений. Приведены соображения о возможности создания спектрометра для β-β-совпадений, а также намечены пути построения спектрометра для тяжелых частиц с двойной фокусировкой. А. Б.-З.

19637. Метод тройной фокусировки в неоднородном электростатическом компенсированном поле. Фридлендер (A method of triple focussing in an electrostatic non-homogeneous compensated field. Friedländer E.), Rev. math. et phys. (Bucuresti), 1954, **2**, 77—83 (англ.)

Приводится расчет, показывающий, что комбинация электростатич. поля гиперболич. конденсатора и коаксиального с ним однородного магнитного поля обладает фокусирующими свойствами. При этом достигается двойная фокусировка расходящегося широкоугольного пучка ионов по направлению, а также фокусировка этого пучка по скоростям. Необходимость селекции масс по времени пролета, как в электростатич. поле гиперболич. конденсатора, отпадает. Масс-спектрометр, использующий такое поле, по мнению автора, будет обладать разрешающей силой $\Delta M/M \approx \approx 0{,}03\%$. В. К.

19638. Вычисление траекторий ионов в ионных источниках масс-спектрометров. Вотье (Calcul des trajectoires ioniques dans les sources d'ions des spectromètres d'abondances. Vauthier René), Ind. chim. belge, 1954, **19**, № 10, 1063—1067 (франц.; резюме голл., нем., англ.)

Рассматривается обычная система масс-спектрометрич. ионного источника, состоящая из плоских диафрагм со щелями. При вычислении траекторий автор пренебрегает конечной толщиной диафрагм, щели считаются бесконечно длинными, объемный заряд не учитывается. Поле в пространстве между диафрагмами аппроксимируется плоскими участками постоянной напряженности, в которых траектории ионов являются отрезками парабол. Фокусирующее влияние линзы, образуемой первой щелью, учитывается углом преломления в плоскости диафрагмы, определяемым по обычной ф-ле. Рассматривается влияние поперечной компоненты начальной скорости ионов, приводящее к размытию фокуса, а также к уменьшению «прозрачности» второй диафрагмы. Результаты расчета разделения ионов различных масс внутри ионного источника при наличии начального максвелловского распределения по скоростям для Ne^{20} и Ne^{22} не согласуются с данными проведенных экспериментов. Автор отмечает недостаточность проделанных оценочных расчетов и грубых допущений для анализа процессов, происходящих в ионном источнике. Г. П.

19639. Определение формы и положения флуоресцирующего экрана масс-монохроматора. Тома (Détermination de la forme et de la position de l'écran fluorescent d'un monochromateur de masse. Thomas E.), Mem. Soc. roy. belge inds et industriels, 1953, № 1, 15—18 (франц.)

Описывается масс-монохроматор, применявшийся для разделения водородных ионов H^+, H_2^+ и H_3^+ в пучке из высокочастотного ионного источника. У входа в масс-монохроматор помещен коллектор для измерения полного тока пучка, убираемый с помощью механич. устройства. Для проведения анализа ионный пучок предварительно фокусируется на второй коллектор, расположенный за отклоняющим магнитом на оси пучка; им же измеряется полный ток ионов, входящих в монохроматор. При включении магнитного поля состав пучка качественно изучается по спектру на флуоресцирующем экране, представляющем собой стеклянную пластину шириной 25 *мм*, изогнутую по фокальной поверхности прибора. Колич. анализ пучка производится с помощью третьего коллектора, расположенного на фокальной поверхности, на которой при надлежащей величине магнитного поля направляются различные компоненты ионного пучка. Приводится расчет фокальной поверхности, которая при однородном магнитном поле, ограниченном окружностью, без учета полей рассеяния имеет форму эллипса. Энергия ионного пучка составляла 35 *кэв*. Радиус круглых полюсных наконечников масс-монохроматора— 75 *мм*. Отклонение на коллектор анализатора осуществляется по окружности радиусом 220 *мм*. Г. П.

19640. Детектор проводимости для обнаружения молекулярных лучей. Фрикке, Фридбург (Ein Leitfähigkeitsdetektor zum Nachweis von Molekularstrahlen. Fricke Gerhard, Friedburg Helmut), Z. Phys., 1955, **141**, № 1/2, 171—174 (нем.)

Описан детектор для измерения интенсивности молекулярных лучей, работающий на принципе использования влияния инородных атомов и молекул, попадающих в тонкий слой полупроводника, на его проводимость. Описан способ приготовления и экспериментально доказана пригодность разб. слоя Cu_2O для измерений молекулярных лучей J_2. Чувствительность прибора определяется величиной колебания сопротивления неэкспонированного детектора ($<10^{-4}$ *ом*), что соответствует экспозиции с интенсивностью лучей в $5 \cdot 10^9$ молекул на 1 *см*². И. Х.

19641. Приготовление пластических сцинтилляторов с большой поверхностью. Фишер (Preparing large-area plastic scintillators. Fischer Joachim), Nucleonics, 1955, **13**, № 5, 52—54 (англ.)

Описано произ-во винилтолуоловых пластич. сцинтилляторов (ПС) различных форм и размеров. Мономер и р-р фосфора продувались азотом в тефлоновой форме при нагревании в электрич. печи. Для приготовления больших и плоских ПС ($40{,}6 \times 30{,}4 \times 1{,}3$ *см*) применялись Al-формы, покрытые изнутри тефлоном. Полимеризация проводилась в течение 6—7 дней при 150—160° в атмосфере азота. Охлаждение пластмассы до 50° проводилось очень медленно (2 град/час) во избежание появления механич. напряжений при затвердевании. Извлеченная из формы пластмасса полировалась влажной наждачной бумагой. Пластмассе

ХИМ

можно придать любую форму при т-ре размягчения (~ 80°). Для уменьшения потерь света по пути к трубке фотоумножителя ПС заворачиваются в Al-фольгу или другой хорошо отражающий материал. Б. К.

19642. **Дозиметры с кварцевой нитью и приборы для их зарядки. Уайтинг** (Quartz-fibre dosimeters and charging units. Whiting F. B.), Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1954, № El/L6, 1—17 (англ.)

Инструкция по применению и приведению в рабочее состояние дозиметров с кварцевой нитью. Описано их устройство и устройство приборов для их зарядки. А. С.

19643. **Бета-лучевой микроскоп. Керр, Гомберг** (A beta-ray microscope. Kerr William, Gomberg, H. J.), Science, 1954, **119**, № 3080, 51—55 (англ.)

Описан β-лучевой микроскоп, в котором в качестве первичного детектора β-частиц, испускаемых радиоактивными изотопами, используются тонкие слои сцинтилляторов (С). Свет от С с помощью оптич. системы фокусируется на фотокатоде фототрубки. Распределение света, полученного от С соответствует распределению радиоактивных атомов в данном участке поверхности образца. Разрешающая способность определяется размером поля, вырезаемого круглой диафрагмой, помещенной в плоскости изображения объектива, на поверхности С. Для повышения разрешающей способности авторы рекомендуют предельно тонкие слои источника и С. Из испытанных органич. С наиболее чувствительным оказался антрацен. Для ослабления фона с нескольких тысяч до нескольких импульсов в мин. применялись две фототрубки, работающие по схеме совпадения, имеющее разрешающее время 0,25 μ сек. Описанным методом обнаружены β-частицы Co^{60}, C^{14} и Ni^{63} при диаметре поля 75 μ, толщине кристалла антрацена 50 μ и активности в 1 μ *кюри/см*². Эффективность обнаружения β-частиц с толщиной кристалла антрацена в 200 μ составляет 50% для C^{14}, а для Ni только 2—3%. В. Б.

19644. **Приборы для производства химических анализов** (Instrumentale hulp vir die skeikundige ontleder. C. F. J. van der W.), S. Afric. Industr. Chemist, 1954, **8**, № 3, 53—54 (бурск.) А. С.

Обзорная статья, посвященная применению спектрофотометров в биохим. исследованиях.

19645. **Отчет о совместном испытании фотоэлектрических спектрофотометров. Кетелар, Фаренфорт, Хас, Бринкман** (Verslag van het gemeenschappelijk onderzoek van Photoëlectrische spectrophotometers. Ketelaar J. A. A., Fahrenfort J., Haas C., Brinkman G. A.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 12, 211—219 (голл.; резюме англ.)

Для оценки точности современных приборов проведена статистич. обработка результатов промеров оптич. плотности р-ров бихромата калия для 4 длин волн на 78 спектрофотометрах (Бекмана, Кэри, Уникама, Цейсса-Оптона). Установлено следующее: 1) повторяемость результатов не является критерием точности измерений; 2) каждый вид спектрофотометра дает свои систематич. ошибки (либо завышение, либо занижение результатов), причем стандартная девиация составляет $S_T = 1,3\%$; 3) вторым важным источником ошибок является процесс подготовки кювет; стандартная девиация составляет $S_C = 1,1\%$; 4) среднеквадратичная погрешность измерения отношения оптич. плотностей на одном и том же приборе составляет $\sqrt{2S_C^2} = 1,6\%$, на разных $\sqrt{S_1^2 + S_C^2} = 1,7\%$. В. Д.-К.

19646. **Автоматический проточный рефрактометр. Дианов-Клоков В. И., Шибалов Е. А.,** Измерит. техника, 1955, № 2, 42—45

Прибор представляет собой дальнейшее усовершенствование введением автоматич. регистрации показаний проточного рефрактометра (Р), предназначенного для непрерывного контроля процесса разгонки в хроматографии (Обреимов И. В., Шибалов Е. А., Изв. АН СССР, сер. физ. 1950, **14**, № 4, 553). В приборе используется принцип френелевой диффракции от края плоскопараллельной пластинки, которой является одна из стенок кюветы (К), через которую пропускается исследуемая жидкость. Измерение изменения показателя преломления ρ сводится к подсчету проходящих диффракционных полос, для чего применена фотоэлектрич. регистрация в виде дифференциального фотомера. Источником света служит лампа ПРК-4, из спектра которой светофильтром выделяется линия 5461 А. Для устранения влияния т-ры К помещается в термостат. Для автоматич. разгонки жидкости на фракции, отличающиеся по величине ρ на (3—6)·10^{-4}, предложена револьверная приставка (П) с 20 пробирками. Результаты испытания Р и П, проведенные при разгонке на хроматографич. колонке технич. ксилола, показали, что точность измерения ρ в потоке жидкости с помощью Р не уступает точности измерений на приборе Аббе, а регистрация Δρ производится в 20 раз точнее. Ю. Т.

19647. **Регистрирующая аппаратура для спектров комбинационного рассеяния. Лутер, Бергман** (Apparatur zur Selbstregistrierung von Raman-Spektren. Luther Horst, Bergmann Gerhard), Chem.-Ingr-Techn., 1953, **25**, № 8/9, 499, 504 (нем.)

Описана установка для фотоэлектрич. регистрации спектров комб. расс. и приводятся результаты исследования ее работы в различных условиях. Самодельный осветитель содержал две ртутные лампы, питаемые через барреторы. Внутренняя эллиптич. поверхность осветителя задымлена MgO. Внутри помещалась кювета, окруженная стеклянной рубашкой, с проточной водой или р-ром $NaNO_2$ (600 *г/л*). В работе применялся обычный универсальный спектрограф с салазками, укрепленными на месте кассеты, в которых с четырьмя скоростями в пределах 10,0—0,25 *мм/мин* передвигались выходная щель и фотоумножитель, служивший приемником. Для уменьшения темнового тока фотоумножитель охлаждался сухим льдом. Спектральная чувствительность приемника определялась с помощью W-бандлампы (T° = 2300°). Сигнал от фотоумножителя (частота 100 *гц*) подавался на вход 4-каскадного усилителя, постоянная времени которого могла быть. 2,4; 4,5 или 6,6 сек. Усиленный сигнал поступал в противофазе на два симметричных канала. В одном из них сигнал усиливался, в другом — подавлялся, в то время как шумы усиливались одинаково. После выпрямления и интегрирования разность выходных напряжений каналов поступала на самописец. Показано, что соотношение интенсивностей линий Hg и комбинационного рассеяния зависит от способа освещения входной щели спектрографа. Поэтому применяемый иногда выбор линий Hg в качестве внутреннего стандарта может приводить к значительным ошибкам. Для этой цели авторы при анализе бензинового погона (100—120°) употребляли CCl_4. Приводятся записи спектров 1-метилнафталина и 2-метилнафталина. М. Б.

19648. **Простое устройство для регистрации спектров комбинационного рассеяния. Брандмюллер, Мозер** (Eine einfache Anordnung zur Registrierung von Raman-Spektren. Brandmüller

J., Moser H.), Ann. phys., 1953, **13**, № 1—5, 253—256 (нем.)

Описано простое приспособление к спектрографу Штейнхейля (фокусное расстояние камеры 87,5 *см*) для регистрации спектров комб. расс. Оно состоит из фотоумножителя, перемещающегося с определенной скоростью в фокальной плоскости камеры, усилителя и самописца. При скорости перемещения фотоумножителя 25 $см^{-1}/мин$ и спектральной ширине щели 7 $см^{-1}$ в области 4358 А получена запись спектра CCl_4. В спектре зарегистрирована слабая линия 1539 $см^{-1}$ и разрешен дублет 762—790 $см^{-1}$. В спектре бензола зарегистрированы слабые линии 2949, 3166 и 3187 $см^{-1}$, соответствующие комбинационным тонам. А. М.

19649. **Автоматический спектрофотометр для экспрессного определения спектров поглощения.** Дианов-Клоков В. И., Казицына Л. А., Палицына И. А., Куплетская Н. Б., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 5, 614—616

Приведены результаты испытания спектрофотометра, описанного ранее (РЖХим, 1955, 43200). В качестве спектрального аппарата использовался однопризменный кварцевый спектрограф фирмы Штейнгель; источником света служила криптоновая лампа, приемником излучения — фотоэлемент СЦВ-3 в увиолевом баллоне. Установка снабжена записывающим устройством. Разрешающая сила описываемого спектрофотометра характеризуется следующими данными: желтый дублет и синий триплет ртути не разрешаются, хорошо разрешаются линии Hg 404,7 и 407,8 *мμ*, полностью разрешаются линии 265,5 и 264,3 *мμ*. Точность определения длин волн в области 240—400 *мμ* равна ± 1 *мμ*, а в области 400—740 *мμ* равна ±2 *мμ*. Воспроизводимость показаний прибора вполне удовлетворительная: кривые, снятые в одинаковых условиях для одного и того же в-ва, накладываются. Абс. значение среднего отклонения составляет 1—3% от измеряемой величины поглощений. Приведено несколько кривых поглощения, полученных на описываемом приборе. В течение года на этой установке было снято 1300 спектров различных в-в. Т. М.

19650. **Расчет и конструкция 22-футового оптического спектрометра с прямым отсчетом.** Ли (The design and construction of a 22 foot direct-reading optical spectrometer. Lee Ted), Appl. Spectroscopy, 1954, **8**, № 4, 174—184, 186, 188, 190, 192, 194, 196, 198, 200, 202, 204, 206—207 (англ.)

Подробно описаны расчет и конструкция 22-футового спектрометра с вогнутой решеткой (~127 *мм*; ~600 штрихов на *мм*) в установке Игля. Рабочая область спектра простирается от 2000 А (в первом порядке) до 5800 А (в четвертом порядке). Длина спектра составляет ~1500 *мм*; весь спектр проходится без провалов. Рассмотрено устройство приспособлений для ликвидации люфтов и вибраций. Регистрация спектров может производиться как фотографически, так и с помощью фотоумножителя. Приведены подробные электрич. схемы регистрирующей части спектрометра. В. Д.-К.

19651. **Эффект флуоресценции в фотоэлектрической абсорбционной спектрофотометрии.** Брауде, Тиммонс (Fluorescence effects in photoelectric absorption spectrophotometry. Braude E. A., Timmons C. J.), Photoelectr. Spectrom. Group Bull., 1953, № 6, 139—140 (англ.)

Изложены возражения Овенстону, (РЖХим, 1956, 7216), сводящиеся в основном к следующему: 1. Интенсивность постороннего (рассеянного) света, достигающего фотоэлемента, так же как и интенсивность излучения флуоресценции, спадает с увеличением расстояния до приемника *r*. Поэтому, меняя *r*, нельзя отделить влияние одного из этих двух факторов. 2. Тот факт, что при изменении *r* в случае слабофлуоресцирующих р-ров нафталина и антрацена не меняется величина отступлений от закона Бера, свидетельствует лишь о том, что этот метод чересчур груб для обнаружения подобных изменений. 3. Отступления от закона Ламберта — Бера не связаны с прибором (с мешающим действием паразитного излучения), а обусловлены эффектом флуоресценции. Указанные отступления не наблюдаются у нефлуоресцирующих в-в (хромовокислый калий, этилбензоат) в широком диапазоне изменения оптич. плотности (до 2,0) и ясно выражены у флуоресцирующих соединений. Д. М.

19652. **Электрическая искра как источник возбуждения в спектрохимии.** Дейнюм (De electrische vonk als excitatiebron in de spectrochemie. Deinum H. W.), Chem. weekbl., 1954, **50**, № 51, 881—884 (голл.)

Описано устройство конденсированной искры переменного тока. Рассмотрено влияние индуктивности, емкости и сопротивления, входящих в схему, на интенсивности в возбуждаемом спектре и условия разряда. Приведены типичные данные этих элементов для случая исследования металлич. образцов. Обсужден механизм переноса атомов исследуемого металла с электродов в столб искрового разряда. В. Д.-К

19653. **Автоматический процесс идентификации смесей по инфракрасным спектрам поглощения. Механический метод, основанный на классификации по полосам поглощения и интервалом длин волн без полос поглощения.** Бейкер, Райт, Оплер (Automatic infrared punched-card identification of mixtures. Machine method combining use of band wave lengths and intervals of no band. Baker A. W., Wright Norman, Opler Ascher), Analyt. Chem., 1953, **25**, № 10, 1457—1460 (англ.)

Предложен быстрый метод для идентификации неизвестных органич. смесей при помощи специально разработанного автомата. Составлен атлас для 3150 в-в. Каждому в-ву соответствует карта с определенной системой обозначения полос поглощения, интервалов в спектре, не имеющих полос поглощения, указанием класса соединения, его структурных особенностей и наличия определенных групп атомов. В спектре неизвестной смеси выбирается определенное число интервалов длин волн, не имеющих полос поглощения, и определенное число интервалов с полосами поглощения, интенсивность которых не ниже 30% самой интенсивной полосы в спектре. Процесс состоит из 4 операций: 1) отбор в-в, не имеющих полос поглощения в любом из выбранных интервалов длин волн; 2) отбор в-в, имеющих полосы в определенных интервалах; 3) отбор в-в, не имеющих определенных групп или спец. характеристик, перечисленных на карте; 4) отбор в-в, имеющих полосы во всех выбранных для анализа интервалах длин волн. Операция 1, 2, 4 происходит со скоростью 480 карт в 1 мин., операция 3—240 карт в 1 мин. Рассмотрены примеры анализа ряда 3-компонентных смесей. А. М.

19654. **Расчет и исследование поляризатора для инфракрасной области.** Лисица М. П., Шишловский А. А., Изв. АН СССР, сер. физ. 1953, **17**, № 5; 660—668

Произведены теоретич. и эксперим. исследования многослойных поляризаторов, используемых при исследовании микрообъектов в поляризованном свете в ИК-области. Рассмотрен вопрос о влиянии многократного отражения, поглощения и интерференции на степень поляризации. Получены ф-лы для вычисления степени поляризации отраженных лучей и прошедших через стопу, состоящую из *m* одинаковых поглощающих пластинок. Расчет произведен как для случая,

когда интерференционные явления отсутствуют, так и для случая, когда интерференция имеет существенное влияние. Эксперим. данные для селеновой стопы, изготовленной в лаборатории, хорошо согласуются с теоретич. данными. А. М.

19655. Регистрация в инфракрасной области спектра оптической плотности в зависимости от частоты. Даниэл, Браккетт (Infrared recording of optical density *vs* linear frequency. Daniel John H., Brackett Frederick S.), J. Opt. Soc. America, 1953, **43**, № 11, 960—968 (англ.)

Описан ИК-спектрометр, приспособленный для записи спектра в виде оптич. плотности, как функции частоты в равномерной шкале. Прибор создан на базе однолучевого спектрофотометра Перкин-Эльмера (модель 12А), дополненного двулучевым осветителем с зеркальным прерывателем (частота 9 *гц*) и предназначен для работы с призмой NaCl в области 4000—600 $см^{-1}$. Время записи спектра $\sim$ 20 мин. Масштаб записи выбран в 40 $см^{-1}/см$ в области 600—2000 $см^{-1}$ и 160 $см^{-1}/см$ в области 2000—4000 $см^{-1}$. Для обеспечения линейной шкалы записи по частотам вращение литтровского зеркала осуществляется с помощью кулачка спец. формы, с осью которого связан барабан самописца. Электрич. схема позволяет использовать спектрофотометр как однолучевой или как двулучевой прибор с записью величины пропускания или оптич. плотности. В последнем случае к выходу усилителя подключается логарифмич. потенциометр. Две единицы шкалы оптич. плотностей соответствуют изменению пропускания от 100 до 1%. Логарифмич. запись приводит к тому, что уровень шумов увеличивается по мере роста оптич. плотности. Для поддержания постоянного отношения сигнала к шуму в схему введено следящее устройство, автоматически регулирующее коэфф. усиления и постоянную времени фильтров усилителя, а также ширину щелей монохроматора. Одновременно спец. механизм меняет скорость записи. Точность воспроизведения оптич. плотности определяется линейностью усилителя и, главным образом, качеством логарифмич. потенциометра. Использованный потенциометр аппроксимировал логарифмич. функцию с точностью $< 1\%$. М. Б.

19656. Замечание к статье «Спектрометр с решеткой типа эшелетт для инфракрасной области от 0,9 до 3 μ». Жакино, Хепнер (Remarques a propos del'article «Spectromètre a réseaux a échelette dans l'infrarouge entre 0,9 et 3 μ. Jacquinot Pierre, Hepner Georges), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 5, 375 (франц.)

В подтверждение выводов предыдущей статьи одного из авторов (РЖХим. 1955, 49323) приводятся дополнительные доводы о преимуществе по сравнению с методом Пфунда установки решетки по методу Финкельштейна (Finkelstein N. A., J. Opt. Soc. America, 1951, **41**, 179), позволяющей обеспечить «насыщение» светом при постоянстве входной и выходной щелей. Недостаток установки Финкельштейна, состоящий в изменении «интенсивности» пучка с его наклоном, практически оказывается несущественным вследствие малости этого изменения. В. Д.-К.

19657. Установка с малогабаритной острофокусной трубкой для рентгеноструктурного анализа. Казанцев В. А., Уч. зап. Ростовск. н/Д ун-та, 1955, **32**, № 4, 161—165

Предложена конструкция разборной электронной рентгеновской трубки с заземленным катодом. Для выпуска лучей имеется 4 окошка. Размер фокусного пятна 0,2×0,6 $мм^2$ и более регулируется фокусирующим колпачком на катоде. При миним. фокусе режим трубки 30 *кв*, 3—5 *ма*. Охлаждение трубки водяное. Экспозиция при съемке порошка 2—20 мин. в зависимости от величины фокуса. А. Б-З.

19658. Новый точечно-фокусирующий монохроматор. Берреман, Дю-Монд, Мармье (New point-focusing monochromator. Berreman Dwight W., DuMond Jesse W. M., Marmier Pierre E.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 12, 1219—1220 (англ.)

Монокристалл для точечно-фокусирующего монохроматора вырезается из куска кварца, не имеющего дефектов, в форме изогнутой пластины с радиусом R_1. После этого пластина выпрямляется так, что сами кристаллич. плоскости оказываются согнутыми по радиусу кривизны R_1. Полученная плоская пластина снова изгибается в цилиндрич. поверхность с радиусом R_2, ось которой перпендикулярна оси цилиндра исходного выреза. Расходящийся пучок рентгеновских лучей, направленный на такой монохроматор под углом θ, фокусируется в одной точке. Монохроматор по краям приклеивается вакуумным воском к полированной пластине из нержавеющей стали. Образованное пространство откачивается через канал в стальной пластине. Размеры монохроматора: 3,8×7,6×0,025 *см*; $R_2 = R_1 \sin^2 \theta = 95$ *см*; $\theta = 71°42'$. Л. Б.

19659. Измерение интенсивности электронной дифракции при помощи кристалла CdS. Такаги, Судзуки (Intensity measurement in electron diffraction by means of a CdS single crystal. Takagi Satio, Suzuki Tadasu), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 7, 441—443 (англ.)

Предложен новый метод измерения интенсивности электронной диффракции с помощью кристалла CdS, который обладает фотопроводимостью при облучении электронами. Получение кристалла в форме гексагональной призмы описано ранее (Frerichs R., Phys. Rev., 1947, **72**, 594). При наложении на кристалл поля 22,5*в/мм* были получены токи 10^{-7}—10^{-4} *а*, которые регистрировались гальванометром. В процессе измерения интенсивностей кристалл облучался ИК-светом для уменьшения гистерезиса. Результаты измерения интегральной интенсивности от поликристаллич. пленки Ag хорошо совпали с рассчитанными значениями. Рекомендуется использовать этот метод для слабых гало- и рентгенографии порошков. А. Б.-З.

19660. Регулируемый нагреватель кристалла для рентгеновского спектрографа. Лефкер, Бреттевилл, Додд (A single crystal temperature controlled oven for an X-ray spectrometer. Lefker R., de Bretteville A. Jr., Dodd J. S.), Amer. Mineralogist, 1954, **39**, № 11—12, 976—982 (англ.)

Сконструирован электрич. нагреватель для кристалла, с терморегулированием в пределах 50—270°, с точностью $\pm$ 0,1°, укрепленного на гониометрич. головке рентгеновского спектрографа. Кристалл помещается в Cu-блоке, зажатом между керамич. пластинами с двумя нагревательными спиралями: нерегулируемой внутренней (сопротивление 300 *ом*, потребляемая мощность 20 *вт*) и регулируемой внешней (550 *ом*, 7 *вт*). Т-ра контролируется железо-константановой термопарой (укрепленной в Cu-блоке) и регулируется электронным потенциометром Броуна со спец. усилителем. Термоизоляция осуществляется микротермосом из пирекса с эвакуированными и посеребреными двойными стенками. Термос укреплен в кожухе из нержавеющей стали, крышка которого снабжена бериллиевым окошком для выхода рентгеновских лучей. Даны эскизы деталей и схема соединений. Л. Б.

19661. О простом новом приборе для измерений очень малых долей рентгеновского излучения независимо от длины волны. Стандартный дозиметр для испытания защиты от излучения. Севкор, Дорнейх,

Бунде (Über ein einfaches neues Instrument zur wellenlängenunabhängigen Messung sehr kleiner Röntgenstrahlendosen. Standarddosimeter für Strahlenschutzmessungen. Sewkor A., Dorneich M., Bunde E.), Strahlentherapie, 1954, **95**, № 1, 148—154 (нем.; резюме англ., франц.)

Описан простой, легко транспортируемый ионизационный прибор для измерений малых долей рентгеновского излучения независимо от длины волны и направления излучения. Приводится способ изготовления шарообразных графитовых камер — ионизационных камер прибора. Для измерения электрич. зарядов, образующихся при облучении на внутренней поверхности камер, используется струнный электрометр. Приборы с диаметрами камер 16, 12 и 8 *см* имеют чувствительность соответственно 4, 9 и 35 μ *рентген* на единицу шкалы электрометра. Максим. измеряемая мощность соответственно 30,60 и 250 μ *рентген/сек*. Высокая чувствительность прибора и полная независимость показаний от жесткости измеряемого излучения позволяет использовать его для испытания и градуировки других измерительных приборов. В. Л.

19662. Тонкая регулировка вакуума в ионной рентгеновской трубке. Казанцев В. А., Уч. зап. Ростовск. н/Д. ун-та, 1955, **32**, № 4, 171—172

Описан простой способ регулирования вакуума в ионной рентгеновской трубке (Т), основанный на постоянном натекании и переменной скорости откачки. Откачка осуществляется через вертикальную трубу (ВТ), в которой против отростка, ведущего к диффузионному насосу, на шелковой нити подвешен цилиндр. Изменение положения цилиндра с помощью наматывания нити на продолжение шлифа меняет сопротивление ВТ и, следовательно, скорость откачки. Это вызывает плавное изменение вакуума в Т за счет попадания туда воздуха из форвакуумного резервуара, постоянно соединенного с Т через специально подобранный капилляр. Ю. Т.

19663. Манометр Мак-Леода — стандартный прибор для измерений высокого вакуума. Флосдорф (The high-vacuum standard — the McLeod gage. Flosdorf Earl W.), Instruments and Automat., 1954, **27**, № 11, 1795—1796 (англ.)

Описание конструкции манометров Мак-Леода с пределами измерений 0—500 и 0—5000 μ, приспособленных для измерений в присутствии конденсирующихся газов (КГ), напр. паров воды. КГ задерживается присоединенной к манометру ловушкой, наполненной соответственно подобранным в-вом. Хотя КГ не проходит через ловушку, измеряется общее давление КГ и воздуха, так как давление по обе стороны ловушки одинаково. П. К.

19664. Упрощенная конструкция прямоходного, металлического вакуумного крана с кольцевыми уплотнениями. Грин (Simplified construction of a straight through, metal, O-ringsealed, vacuum stopcock. Green G. W.), J. Scient. Instrum., 1954, **31**, № 12, 473 (англ.)

Кратко описан пробковый металлич. кран с уплотнениями из резиновых колец, смазанных апьезоновым маслом. П. К.

19665. Исследование стеклянных ртутных диффузионных насосов. Рейхардт (Untersuchungen an Quecksilberdiffusionspumpen aus Glas. Reichardt Manfred), Wiss. Z. Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg. Math.-naturwiss. Reihe, 1954/1955, **4**, № 2, 239—247 (нем.)

Экспериментально исследована зависимость скорости откачки паропортутных одно-, двух- и трехступенчатых диффузионных насосов от давления форвакуума, основного вакуума, мощности нагревания, геометрич. размеров и форм частей насоса. См. также РЖХим, 1955, 14340, 37662. И. Х.

19666. Об упрощенном способе совместного диффракционного исследования и его применении в электронной микроскопии. Коберштейн (Über ein vereinfachtes Simultanbeugungsverfahren und seine Anwendung im Übermikroskop. Koberstein E.), Monatsh. Chem, 1955, **86**, № 1, 1—9 (нем.)

Отмечаются большие возможности применения электронных микроскопов, позволяющих производить диффракционные исследования, для целей структурного анализа. Для уменьшения ошибок в расчетах электронограмм применяется метод одновременного получения диффракционной картины от в-ва пробы и эталонного в-ва. Подробно описан способ приготовления образцов для такой совместной диффракции. Метод применен к исследованию кристаллич. структуры NH_4Cl. Объясняется причина проявления двойной диффракционной картины. В. Л.

19667. Новые возможности микроскопа. Каули (A new microscope principle. Cowley J. M.), Proc. Phys. Soc., 1953, **B66**, № 12, 1096—1100 (англ.)

Для повышения разрешающей способности обычного электронного микроскопа (до 1А и меньше) без совершенствования его конструкции, предложен оригинальный метод обработки темнопольных изображений, что позволяет разрешать атомно-молекулярное строение объекта. Метод сводится к следующему: путем наклона электронного пучка добиваются того, чтобы рассеянные пучки электронов последовательно совпадали с оптич. осью микроскопа; полученная последовательность темнопольных изображений фиксируется на фотопластинке. Распределение интенсивностей в каждом темнопольном изображении умножается на соответствующую функцию косинуса. Суммирование дает функцию для одномерной схемы: $C(x) = \int V(X)\,G(-X) \times V(X+x)\,G(x-X)\,dX$, где $V(x)$ — распределение потенциалов в образце, а $G(x)$ определяет потери, вызванные на обычной микрограмме неидеальностью линзы. Отсюда можно определить $V(x)$. Практич. применение метода ограничивается требованиями, предъявляемыми к образцу, и стабильностью прибора, а теоретически ограничивается длиной волны электрона. А. Б.-З.

19668. Упрощенный электромагнитный просвечивающий электронный микроскоп от 40 до 60 *кв*. Мюллер, Руска (Ein vereinfachtes elektromagnetisches Durchstrahlungsmikroskop für Elektronen von 40 bis 60 kV. Müller K., Ruska E.), Z. wiss. Mikrosk., 1955, **62**, № 3, 205—219 (нем.)

Описана упрощенная модель электронного микроскопа фирмы Siemens und Halske. Микроскоп позволяет при напряжениях 40, 50, 60 *кв* получать электронооптич. увеличения от 300 до 30 000 раз, производить стереосъемку и диффракционные исследования объекта. Микроскоп снабжен магнитным стигматором для подавления астигматизма объективной линзы. Разрешающая способность 3 *м*μ. В. Л.

19669. Метод восстановления металлических сеток для электронной микроскопии. Кромби (Method for recovery of metallic grids for electron microscopy. Crombie D. D.), Nature, 1955, **175**, № 4451, 351—352 (англ.)

Приведен рецепт восстановления металлич. сеток после их использования. Сетки моются в горячей дистилл. воде для удаления растворимых солей, потом в 0,1%-ном мыльном р-ре и ацетоне для удаления жиров. Удаление продуктов коррозии производится промывкой сеток в 1 н. HCl. Окончательно сетки промываются в кипящей дистиллированной воде и сушатся при 100—120°. Данный рецепт является видоизменением ме-

тода, ранее предложенного автором (Ciencia e Cultura (Sao Paulo), 1952, **4**, 46). Б. З.

19670. Изменение окон смотровой камеры электронного микроскопа. Клейвер (Modified viewing chamber windows for electron microscopes. Claver George C., Jr), J. Opt. Soc., America, 1955, **45**, № 2, 132 (англ.)

Описывается приспособление, исключающее поломку прокладок смотровых окон электронных микроскопов типа RCA. В. Л.

19671. Крутильный маятник с малой тепловой инерцией. Анг, Уэрт (A torsional pendulum of low thermal inertia. Ang C., Wert C.), J. Appl. Phys., 1954, **25**, № 8, 1061 (англ.)

Предложена конструкция вакуумной маятниковой установки для исследования быстро протекающих релаксационных эффектов в твердых телах при повышенных т-рах. Образец в виде проволоки диам. $\sim$ 0,76 *мм*, нагреваемый электрич. током, закрепляется с одного конца в неподвижный зажим, с другой — в поворотный уравновешенный маятник кручения, сбалансированный так, чтобы продольные напряжения в образце были малы. Установлено, что хорошо известный релаксационный пик в Та слегка расширен и его величина на несколько градусов больше принятого значения. А. Б.-З.

19672. Однопрофильный прибор для измерения относительного удлинения в кристаллах. Кеннеди (A single-profile crystal extensometer adjustable for orientation. Kennedy A. J.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 5, 183—185 (англ.)

Показана возможность построения прибора для измерения относительного удлинения монокристаллов с автоматич. компенсацией влияния эффекта вращения плоскостей скольжения относительно оси образца, т. е. скалывающие напряжения в плоскости скольжения остаются постоянными. Это достигается применением профиля, по которому перемещается нагрузка при растяжении кристалла. Приведена таблица, позволяющая построить профиль для семи начальных положений плоскости скольжения относительно оси образца в зависимости от угла поворота прибора. А. Б.-З.

19673. Новый метод определения малых осмотических давлений. II. Результаты измерений. Якобссон (A new method of determining small osmotic pressures. II. Measurements and results. Jacobsson Gunnar), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 10, 1843—1850 (англ.)

С помощью описанного в сообщении I (РЖХим, 1956, 10223) интерференционного осмометра динамич. методом измерено осмотич. давление π ряда высокополимеров: нитроцеллюлозы, полистирола, полиметилметакрилата с мол. весом $M = 1 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^6$ при различных конц-иях C и вычислены M и величины коэфф. B ур-ния $\pi/c = RT\,[(1/M) + BC + \ldots]$. Точность определения π при одном c порядка 0,01—0,02 *мм*. Отклонение точек на графике $\pi/C - C$ от прямой не превышает 5%. Применение динамич. метода и высокая чувствительность прибора значительно сокращают длительность опытов. Определение скорости движения р-рителя при одном положении мениска занимает 10—20 мин., построение полной диаграммы $\pi/C - C$с данными для 4—5 конц-ий, включая смену р-ров и термостатирование, может быть выполнено за 2 дня. И. С.

19674. Применение инъекционного осмометра. Брейтенбах, Форстер (Anwendung des Injektionsosmometers. Breitenbach J. W., Forster E. L.), Österr. Chem.-Ztg, 1955, **56**, № 7—8, 93—94 (нем.)

Описано применение инъекционного осмометра для измерения очень большого мол. веса и осмотич. давления (ОД) при повышенных т-рах. Дана зависимость ОД от конц-ии полистирола в толуоле. Измерения проведены двумя осмометрами, имеющими различный диаметр капилляра. Разобран пример вычисления мол. веса до 264 000. С достаточной точностью можно рассчитать мол. вес до 400 000. Осмометр рекомендуется для измерения ОД при повышенных т-рах. Последнее необходимо, когда полимер не растворяется в р-рителе при комнатных т-рах. Описана последовательность эксперимента и дана зависимость ОД р-ра технического полиэтилена в ксилоле от концентрации при 75°. А. С.

19675. Вискозиметр для широкого диапазона измерений. Вечержа (Viskosimetr pro široký rozsah měření. Večeřa L.) Chem. listy, 1954, **48**, № 10, 1574 (чеш.)

Вискозиметр Убеллоде (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1937, **9**, 85) видоизменен приданием второго измерительного капилляра. Нижнее питающее пространство и трубка для наливания испытуемой жидкости и для удаления воздуха—общие для обоих капилляров. Описанный вискозиметр с капиллярами внутренним диам. 1,0 и 2,4 *мм* применялся для исследования кинетики изменения вязкости в процессе полимеризации метилкапролактама, которая проводилась непосредственно в вискозиметре при т-ре 251$\pm$1° в атмосфере CO_2; в течение этого процесса вязкость менялась от 1 до 1300 *спуаз*. Л. П.

19676. Термостат для измерения светорассеяния. Касасса, Кац (A thermostat for light scattering measurements. Casassa Edward F., Katz Sidney), J. Polymer. Sci., 1954, **14**, № 76, 385—389 (англ.)

Для изучения полимеров методом измерения рассеяния света, проходящего через р-ры их в органич. р-рителях, предложен термостат, представляющий собой латунный цилиндр, снабженный окнами из органич. стекла. Термостат залит циркулирующей водой, т-ра которой регулируется с точностью до 0,15°. В воду погружена стеклянная кювета (К) с исследуемым р-ром. Такое расположение К, обеспечивая хороший тепловой контакт исследуемого р-ра с водой, уменьшает как отражение света от поверхности К, так и ошибку от эффекта преломления света. При этом фотоэлемент, применяемый для измерения светорассеяния, находится при постоянной температуре, независимо от температуры К. Ю. Т.

19677. Мост для измерения индуктивности и криостат для низкотемпературных магнитных измерений. Эриксон, Робертс, Дабс (Mutual inductance bridge and cryostat for low-temperature magnetic measurements. Erickson R. A., Roberts L. D., Dabbs J. W. T.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 12, 1178—1182 (англ.)

Примененный метод изучения магнитных свойств материалов основан на том, что исследуемый образец играет роль сердечника и определяет величину взаимной индуктивности двух катушек. Образец и катушки помещаются в криостат. Величина взаимоиндукции определяется с помощью спец. мостовой схемы, в качестве нуль-индикатора в которой используется электронный усилитель с осциллографом. Описаны мост, электронная схема и конструкция криостата, позволяющая проводить указанные измерения от 77° К вплоть до т-р, достигаемых при адиабатическом размагничивании. Разработанная методика пригодна для измерения магнитной восприимчивости, изучения парамагнитной релаксации и т. д. В качестве примера сняты кривые температурной зависимости реальной и мнимой части магнитной восприимчивости UJ_3 в интервале 1—4° К. Обнаруженный при 3,2° К максимум реальной части восприимчивости, как предполагается, обусловлен антиферромагнитным переходом. Д. М.

19678. Микрокалориметр с изотермической оболочкой для измерения тепловых эффектов медленных процессов. Гордон (Isothermal jacket microcalorimeter for heat effects of long duration. Gordon Paul), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 12, 1173—1177 (англ.)

Описан микрокалориметр с изотермич. оболочкой для измерения тепловых эффектов медленных процессов, приспособленный для изучения различных явлений в металлах и сплавах, напр., для определения теплоты, выделяющейся при отжиге деформированного образца, и исследования кинетики этого процесса (см. Borelius, Andersson, Gullberg, Ing. Vetenskaps Akad. Handl, 1943, № 169). Изотермичность (с точностью до 0,0001°) оболочки при т-рах $\geqslant 180°$ достигалась применением парового термостата закрытого типа. Разность т-р калориметра и оболочки измерялась дифференциальной термобатареей, соединенной с чувствительным гальванометром, отклонения которого регистрировались автоматически. Калибрирование калориметра производилось при помощи использования эффекта Пельтье при прохождении в градуировочном опыте тока через примыкавший к образцу спай особой термопары. Миним. мощность — еще определимая с помощью прибора 0,003 *кал/час*, точность измерения интегральной теплоты процесса $\sim \pm 5\%$. И. Ш.

19679. Спектроинтерференционный дифференциальный метод измерения показателей преломления и дисперсии жидкостей. Чепур Д. В., Шишловский А. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1953, **17**, № 6, 761—764

Разработан спектроинтерференционный дифференциальный метод измерения показателя преломления и дисперсии жидкости. Точность измерения 1—2 единицы шестого знака. Значение показателя преломления для длины волны λ может быть определено из соотношения: $n_{\lambda_1} = n'_{\lambda_1} + N_{\lambda_1}/d$, где n'_{λ_1} — показатель преломления эталонной жидкости, N_{λ_1} — порядок интерференционной полосы для той же длины волны λ_1, d — толщина кюветы. Показатель преломления исследуемой жидкости для любой другой длины волны λ определяется из ур-нения: $n_\lambda = n'_{\lambda_1} + (N_{\lambda_1} - N_0)\lambda/d$, где $N_0 = N_\lambda - N_{\lambda_1}$ — разность порядков интерференционной полосы для длин волн участка λ_1 и λ. Описана конструкция кюветы, технология и контроль точности ее изготовления, методика определения ее толщины и значения порядка интерференционной полосы. А. М.

19680. Схема фотоэлектрического цветового пирометра со встроенной лампой накаливания. Киренков И. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та метролог., 1955, № 25, 75—78

Описана схема фотоэлектрич. пирометра для измерения цветовых т-р по методу «красно-синего отношения» с двумя фотоэлементами (ФЭ), каждый из которых использует один участок спектра. Первый ФЭ с помощью усилителя и исполнительного устройства воздействует в равной мере на оба используемых спектральных участка светового потока, идущего от встроенной в прибор лампы накаливания (ЛН), и уравнивает световые потоки от ЛН и объекта измерения в красном участке спектра. Второй ФЭ одновременно с первым воздействует только на световой поток ЛН в синем участке спектра и уравнивает световые потоки ЛН и объекта измерения в этом спектральном участке. Мерой измеряемой т-ры служит положение исполнительного механизма второго ФЭ или значение регулируемой им электрич. величины. Ю. Т.

19681. Изменение коэффициентов поступательной диффузии. Часть II. Боуэн (The measurement of translational diffusion coefficients. Part II. Bowen T. J.), Lab. Practice, 1954, **3**, № 10, 414—417 (англ.)

Обзор. Описаны различные конструкции диффузионных кювет для оптич. методов измерения, метод пористого диска и определение коэфф. диффузии путем измерений поверхностного натяжения. Библ. 37 назв. Предыдущую часть см. РЖХим, 1955, 51668. С. Ф.

19682. Измерения показателя преломления канадского бальзама с помощью интерферометра. Сондрес (Refractivity measurements on Canada balsam by interferometry. Saunders James B.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1954, **53**, № 6, 373—375 (англ.)

Описанный метод измерения показателя преломления n сводится к определению оптич. и геометрич. толщин тонких слоев исследуемого в-ва, помещенного между пластинками интерферометра, сходного с интерферометром Фабри-Перо. n определяется путем сравнения числа интерференционных полос исследуемого в-ва и воздуха. На интерферометре с клинообразным промежутком между пластинками $d \leqslant 0{,}1$ *мм*, точность определения $n \pm 5 \cdot 10^{-4}$. Бо́льшая точность получена в настоящей работе ($\pm 1 \cdot 10^{-4}$) на интерферометре с весьма малым клином между пластинками (3 полосы в зеленом свете) и должным образом подобранным промежутком между ними (для канадского бальзама $\sim 0{,}3$ *мм*). Исследуемое в-во располагается в виде полоски перпендикулярно ребру клина. Основным фактором, лимитирующим точность последнего метода, является непостоянство т-ры: изменение т-ры на 1° ведет к изменению n на $(2—5) \cdot 10^{-4}$. Графически ($n = f(\lambda)$) приведены результаты измерений 3 различных образцов канадского бальзама для 13 спектральных линий видимой области света (при 27°). М. Б.

19683. Дешевый интерферометр Майкелсона. Кейв, Холройд (Inexpensive Michelson interferometer. Cave Eric F., Holroyd Louis V.), Amer. J. Phys., 1955, **23**, № 1, 61—63 (англ.)

Описана конструкция простого интерферометра Майкелсона для студенческого практикума, изготовляемого из двух стальных плит, нескольких прутков и шарикоподшипников. Л. Б.

19684. Рефрактометр с линейной шкалой. Форрест (A linear refractometer. Forrest J. W.), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 2, 132—133 (англ.)

Описан рефрактометр типа Аббе с линейной шкалой, использующий один из новых видов оптич. стекла, данные которого не приводятся. Пределы измерений 1,33—1,47. Точность $\pm$ 0,00003. Преломляющий угол выбран так, чтобы три точки линейной шкалы, две крайние и средняя, давали правильные отсчеты. Такой прибор имел пределы измерений 1,332—1,448 с ошибкой для промежуточных точек $< \pm 0{,}0001$. Используется микрометрич. барабан с окулярной шкалой. Если пределы измерения расширить от 1,33 до 1,47, то наибольшая ошибка линейной шкалы возрастает до $\pm$ 0,00026. Так как кривая ошибка — деление шкалы симметрична относительно средины шкалы, то ошибку можно значительно уменьшить (до $\pm$ 0,00001), используя симметрично-неравномерные деления на концах, в основном, линейной шкалы. Показано, что микрометрич. барабан в данном случае вносит ошибку $\leqslant \pm 0{,}000013$. По мнению автора, возможность выполнения такой системы зависит 1) от наличия подходящего стекла для измеряющей призмы с высоким показателем преломления, 2) от близости пределов измерения к показателю преломления стекла призмы, 3) от возможности сделать окуляр с широким полем (это определяет возможную длину шкалы). А. П.

19685. Простой термостатированный фотометр для измерения светорассеяния и дифференциальный рефрактометр. Каплан (A simply-constructed

XUM

constant temperature light-scattering photometer and differential refractometer. Caplan S. R.), J. Scient. Instrum., 1954, **31**, № 8, 295—300 (англ.)

Описаны термостатированный фотометр и дифференциальный рефрактометр. Главные части фотометра помещены в светонепроницаемый ящик. Предусмотрены температурный контроль, возможность наблюдения углового распределения рассеянного света и добавления р-ра в кювету, не вынимая ее. Оптич. система позволяет измерять рассеянный свет по обе стороны падающего пучка. Может быть измерено и пропускание света. Точность измерений пропускания и рассеяния равна соответственно 0,3% и 1,5%. Прибор имеет два фотоэлемента; один для измерений, второй — для компенсации флюктуаций падающего светового потока. Предложен новый фильтр для зеленой линии ртути (5461 А), состоящий из последовательных фильтров: фильтра А — (2 *см* 30%-ного водн. р-ра азотнокислого дидимия (смесь Pr и Nd)) и фильтра В (1 *см* р-ра, содержащего 40% хлористой меди и 1% бихромата калия в 0,2 н. HCl). Дифференциальный рефрактометр представляет собой модификацию спектрометра. Р-р и р-ритель, имеющие показатели преломления n и n_0 ($n > n_0$), разделены в ячейке стенкой с показателем преломления большим, чем у обеих жидкостей. Измеряется угловое отклонение выходящего луча i, связанного с показателями преломления ф-лой $\sin^2 i = (n^2 - n_0^2)$. Результаты получаются в виде, удобном для расчета мол. веса по светорассеянию. Рефрактометр калибровался при 25° и 5461 А с помощью р-ров NaCl разной конц-ии. $(n - n_0)$ зависит линейно от конц-ий. Наклон прямой, подсчитанный методом наименьших квадратов, $(n - n_0)/c = 1,69 \cdot 10^{-4}$. Стандартная ошибка $\sigma = 0,01 \cdot 10^{-4}$. Угол отсчитывается с точностью до **1′**, что соответствует разности показателей преломления 10^{-5}. А. П.

19686. Прибор для измерения толщин тонких пленок на металлических поверхностях. Йонеяма, Имахори (The apparatus for measuring the thickness of the thin film on metal plate. Yoneyama Yoshimasa, Imahori Kazutomo), Scient. Papers Coll. Gen. Educ., Univ. Tokyo, 1953, **3**, № 2, 145—150 (англ.)

Описан прибор для измерения с точностью до 1 А толщин тонких пленок протеинов на металлич. поверхностях, являющийся усовершенствованием описанного ранее прибора (Rothen A., Rev. Sci. Instrum., 1945, **16**, 26). Отличие прибора заключается в применении полутеневой пластинки для проверки правильности установки пластинки $^1/_4\lambda$. При непосредственных измерениях азимута восстановленной поляризации вместо полутеневой пластинки устанавливается анализатор Липпиха. Ю. Т.

19687. Усовершенствования в приготовлении и теории многослойных пленок. Стоун (Refinements in the preparation and theory of multilayer films. Stone John M.), J. Opt. Soc. America, 1953, **43**, № 10, 927—928 (англ.)

Пользуясь специально сконструированной камерой для испарения, автор изготовил интерференционный фильтр, составленный из двух девятислойных пленок (ZnS — криолит, попеременно), осажденных на стеклянную подкладку, в промежутке между которыми была нанесена криолитовая прокладка толщиной $\lambda/2$. Для испытания пленки в интерферометре наблюдалась ширина полосы пропускания. Эта полоса соответствовала $\lambda = 5100$ и имела пик на кривой пропускания высотой 0,45 и ширину на высоте, отвечающей половине интенсивности, равную 15,4 А, т. е. у́же чем какая-либо из описанных до сих пор для этого типа пленок. Ввиду невозможности непосредственного точного измерения отражательной способности для колич. оценки рабочих качеств пленки в условиях светофильтра разработан метод, основанный на том, что полосу пропускания сравнивают с полосой, которая должна получаться, если исходить из электромагнитной теории. Этим методом, пользуясь известными значениями показателей преломления криолита, ZnS и стекла, и пренебрегая дисперсией, с помощью матричного метода (Abees F., J. phys. et radium, 1950, **11**, 307; Blaisse B. S., J. phys. et radium, 1950, **11**, 315), автор приближенно вычислил отражательную способность и сдвиг фаз девятислойных пленок, а затем по ф-ле Эйри рассчитал их кривую пропускания. Последняя находится в удовлетворительном согласии с наблюдаемым на опыте контуром, хотя и заметно у́же его. Пропускная способность, которая может быть точно измерена, используется как средство для исправления первоначального приближения. Для достижения полного совпадения достаточно небольшого уточнения значения показателя преломления ZnS или криолита. Исходя из ур-ния для пика пропускной способности, можно определить также поглощательную способность пленок, которая для девятислойной пленки на стекле при наблюдении со стороны воздуха и максимальной отражательной способности 0,979 равна 0,007. Покрытие такими пленками пары пластин интерферометра Фабри-Перо, отполированных с точностью до $\lambda/250$, позволит довести разрешающую способность до $5 \cdot 10^6$ при $\lambda = 5500$ и толщине прокладки 1 *см*. Я. А.

19688. Исправление к статье «Усовершенствование литого желатинового оптического клина». Фукусима (Erratum. Fukushima Shinnosuke), J. Scient. Res. Inst., 1954, **48**, June (1) (англ.) К РЖХим, 1954, 40076.

19689. Ламповый вольтметр на обращенном триоде для измерения отрицательных напряжений. Женен (Un voltmètre a triode inversée pour la mesure des tensions négatives. Génin R.), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 1, 74—75 (франц.)

Приведены принципиальная схема, теория и описание лампового вольтметра на обращенном триоде, предназначенного для измерения токов малой силы и высокого напряжения, отличающегося малыми значениями собственного потребления (при 1 *кв* < 0,05 *μа*). И. Р.

19690. Применение оптической системы полос для отбора проб после обработки в препаративной центрифуге углового типа. Соров (The use of the schlieren optical system for sampling after preparative angle ultra centrifugation. Sorof Sam), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 21, 5443—5446 (англ.)

Экспериментально доказано, что система полос Филпота и Свенсона может успешно применяться для оптически контролируемого отбора проб частично седиментированных белковых в-в после препаративного углового ультрацентрифугирования (произведенный опыт состоял в выделении компоненты А из человеческой плазмы). Метод применим независимо от цвета или биологич. активности в-ва. В. М.

19691. Устройство для электролиза под давлением. Флинта (A pressure electrolyzer unit. Flinta Jan), Appl. Scient. Res., 1955, **B4**, № 4, 249—254 (англ.)

Описано оборудование для наполнения баллонов дейтерием под высоким давлением, создаваемым процессом электролиза D_2O. Установка состоит из электролитич. ячейки (ЭЯ), конденсационной камеры, соединительных кранов и электрич. цепи. ЭЯ, изготовленная из никелированной стали, наполняется D_2O + 15% K_2CO_3. Предварительно проводится электролиз для очистки катодного пространства от воздуха. В рабочей стадии создается давление 11 *кг/см*². Уровень электро-

лита поддерживается постоянным с помощью механизма, управляемого электрич. током, проходящим через ЭЯ, и регулирующего утечку кислорода. П. К.

19692. **Регистрирующий pH-метр для стеклянных электродов.** Эстерле (Registrierendes pH-Meßgerät für Glaselektroden. Oesterle Günter), Wiss. Z. Martin-Luther-Univ. v. Halle-Wittenberg. Math.-naturwiss. Reihe, 1954—1955, **4,** № 3, 371—384 (нем.)

Рассмотрены принципы измерения pH со стеклянными электродами (СЭ). Приведены результаты испытаний СЭ Шотта — двух низкоомных и одного со средним сопротивлением — в течение 130 суток. Средние величины ΔE/pH составляли соответственно 56,3, 55,9 и 47,9 *мв*/pH со средними отклонениями 0,6, 1,2 и 7,1%. Средние значения потенциала асимметрии 2,2,8 и 1,1 *мв*, средние отклонения 1,8, 4,8 и 1,0 *мв*. Описан регистрирующий прибор для измерения pH, состоящий из преобразователя постоянного тока в переменный, трехлампового усилителя переменного тока с обратной связью, выпрямителя и регистрирующего приспособления. В качестве преобразователя и выпрямителя применены поляризованные реле Сименса — Гальске. Входное сопротивление прибора 9000 *Мом*. Проведенные испытания прибора с низкоомными СЭ носят ориентировочный характер. Отсчет производится с точностью 0,05 ед. pH. П. К.

19693. **Прибор для измерения диэлектрической постоянной адсорбированных газов на частотах до 100 *Мгц*.** Уолдман, Мак-Интош (An apparatus for the measurement of dielectric constants of adsorbed gases at frequencies up to 100 Mc/sec. Waldman M. H., McIntosh R.), Canad. J. Chem., 1955, **33,** № 2, 268—278 (англ.)

Описан прибор для определения диэлектрич. проницаемости ε системы адсорбент (твердая фаза) — адсорбированный газ. Цилиндрич. конденсатор, между обкладками которого помещается размельченный адсорбент, составляет вместе с индуктивностью колебательный контур, настраиваемый в резонанс по показаниям электронного вольтметра, измеряющего напряжение между обкладками. Наружная заземленная обкладка соединена с латунным поршнем, двигающимся внутри внутренней обкладки и отделенным от нее слоем тефлона. Емкость такого дифференциального конденсатора определяется как ε системы адсорбат — адсорбент, так и положением поршня относительно внутренней обкладки, а частотная зависимость емкости определяется частотной зависимостью ε исследуемой системы, поскольку ε тефлона в диапазоне до 100 *Мгц* от частоты не зависит. Для определения ε изучаемой системы, меняя положения поршня, добиваются резонанса в двух случаях: когда между обкладками находится лишь адсорбент и после адсорбции определенного объема газа. Знание ε адсорбента, емкости между обкладками без диэлектрика и предварительная градуировка прибора по емкости в зависимости от положения поршня позволяют вычислить ε системы. Измерительный конденсатор, предварительно калиброванный на низких частотах, составляет таким образом часть основного конденсатора, что позволяет обойтись без дополнительных соединений, вносящих обычно на высоких частотах трудно учитываемые погрешности. Конденсатор термостатировался с точностью до 0,1°. С помощью разработанной методики изучалось изменение ε рутила при адсорбции SO_2 на частотах 13, 36, 106 *Мгц* при т-ре 3,5°. Показано, что ε растет примерно линейно с увеличением объема адсорбированного SO_2, причем результаты измерений на всех трех частотах, равно как и результаты опубликованные ранее для 3,7 *Мгц* (РЖХим, 1956, 3568), свидетельствуют об отсутствии дисперсии ε системы рутил — SO_2 в рассматриваемом диапазоне частот. Угол потерь во всем диапазоне практически равен нулю. Д. М.

19694. **Метод распределительной хроматографии на бумаге с упрощенной аппаратурой.** Мак-Клески (Paper partition chromatography with simplified apparatus and procedure. McCleskey C. S.), Proc. Louisiana Acad. Sci., 1953, **26,** Dec. 31—32 (англ.)

Предлагается модификация метода нисходящей хроматографии на бумаге в обычном мерном цилиндре или широкой пробирке. На дно цилиндра помещают большую пробку с вставленной в нее стеклянной трубкой или двумя трубками. На верхний конец трубки также надета небольшая пробка, на которую помещают мензурку с распределительной смесью. Диаметр мензурки должен быть в 2—3 раза меньше диаметра цилиндра, чтобы хроматограмма не касалась стенок цилиндра. Концы бумажных полосок для хроматографии опускают в мензурку и, чтобы они не выпали, сверху вставляют вторую мензурку меньшего диаметра, чем первая. Цилиндр закрывают резиновой пробкой или покрывают стеклом. Н. П.

19695. **Метод непрерывной регистрации радиоактивности в хроматографии.** Берте (Une méthode d'enregistrement continu de la radioactivité au cours de chromatographies. Berthet J.), Biochim. et biophys. acta, 1954, **15,** № 1, 1—11 (франц.; резюме англ., нем.)

Описано устройство с непрерывной регистрацией для определения радиоактивности фосфорсодержащих соединений при хроматографич. анализе (на бумаге или в колонке). Точность показаний собственно регистратора$\leqslant$2% при числе импульсов 300—30 000 в мин. Приведены подробные данные счетчика импульсов, калибровочного генератора импульсов, частотомера, устройства для автоматич. изменения чувствительности прибора и блока питания. Приведен пример записи, полученной в ходе разделения на хроматографич. колонке. В. Д.-К.

19696. **Прибор для автоматического анализа двумерных бумажных хроматограмм радиоактивных веществ.** Уинго (Apparatus for automatically scanning two-dimensional paper chromatograms for radioactivity. Wingo W. J.), Analyt. Chem., 1954, **26,** № 9, 1527—1528 (англ.)

Прибор состоит из цилиндра, на котором закрепляются бумажная хроматограмма и чистая бумага. Цилиндр вращается со скоростью 6 об/час и перемещается поступательно вдоль оси; вследствие этого щелевой торцовый Г.—М.-счетчик, укрепленный неподвижно, производит анализ хроматограммы по винтовой линии. Импульсы счетчика передаются на пресчетную установку и записываются простым самописцем, состоящим из пера и электромагнитного отклоняющего приспособления. Перо вычерчивает на бумаге винтовую линию с отметками скорости счета, пропорциональными содержанию радиоактивного в-ва в данной точке хроматограммы. По числу импульсов определяют содержание радиоактивного в-ва в хроматограмме. Н. М.

19697. **Бумажный анализатор фракций.** Тамия, Йосино, Сода (Paper fraction analyzer. Tamiya Nobuo, Joshino Jukichi, Soda Tokuro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27,** № 6, 393—394 (англ.)

Описаны устройство и работа простого прибора, позволяющего собирать капли фракций на длинную движущуюся ленту фильтровальной бумаги. Анализ производился соответствующей обработкой, подобно применяемой в хроматографии на бумаге. Используя небольшое кол-во ионообменной смолы в качестве адсорбента, предложенным методом достигнуто разделение ионов Hg^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, которые обработкой $(NH_4)_2S$

переводились в сульфиды и определялись колориметрически. С помощью амберлита XE-64 (РЖХим, 1953, 1786) достигнуто разделение ряда аминокислот (аланин, лизин, гистидин, аргинин), которые также определялись колориметрически после обработки р-ром нингидрина. Л. Ж.

19698. Простой прибор для быстрого выпаривания хроматографических образцов. Кахан (A simple device for the rapid evaporation of chromatographic samples. Kahan John), J. Lab. and Clin. Med., 1954, **44**, № 4, 661—662 (англ.)

Описанный метод основан на одновременном применении нагревания и удаления паров р-рителя. Пробирки с р-рами исследуемого в-ва нагреваются в водяной бане и при помощи простого устройства продуваются сжатым воздухом, который уносит пары р-рителя. Приводятся оптимальные данные для получения наибольшего эффекта выпаривания (глубина погружения, давление сжатого воздуха и др.). Н. М.

19699. О фотометрировании в проходящем свете окрашенных полос фильтровальной бумаги. Пецольд, Кофес (Beitrag zur Photometrie gefärbter Filtrierpapierstreifen mittels des Transparenzverfahrens. Pezold F. A., Kofes A.), Klin. Wochenschr., 1954, **32**, № 21/22, 504—507 (нем.)

Изложены условия фотометрирования цветной хроматограммы в проходящем свете, в частности равномерная освещенность щели фотометра ярким монохроматич. светом—лучше всего Na-лампой. Автором сконструирован «диафонометр», удовлетворяющий этим требованиям. К. Г.

19700. Увеличение точности измерения давления жидкостным манометром. Сато, Фудзисака (遠隔マノメータの擴大率. 佐藤敬夫, 藤坂高昭), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1953, **17**, № 11, 468—469 (япон.)

Точность показаний (ТП) жидкостных дифференциальных манометров повышалась путем подбора соответствующих жидкостей и соотношений диаметров манометрич. трубок. Приведены методика расчета с выводом ф-л для определения повышения ТП и кривые зависимости повышения ТП от соотношения диаметров для нескольких пар жидкостей (H_2O — касторовое масло, H_2O — оливковое масло, H_2O — смазочное масло и др.). Ю. Т.

19701. Некоторые достижения в вопросе прерывистой молекулярной перегонки. Виски (Unele realizări cu privire la distilarea moleculară discontinuă. Visky Tiberiu), Studii şi cercetări fiz., 1954, **5**, № 1—2, 163—171 (рум.)

Описана установка, служащая для молекулярной перегонки и возгонки, а также для проведения химич. р-ций, требующих получения чистого осадка. Установка состоит из двух эксикаторных крышек, образующих полость, соединяемую с вакуумными насосами. Плоский сосуд с перегоняемой жидкостью устанавливается на нагреватель в нижней эксикаторной крышке. Нагреватель выполнен в виде спирали, расположенной на стеклянной пластинке. Образующиеся пары жидкости конденсируются на металлич. поверхности, охлаждаемой водой (ввод воды осуществлен через отверстие в верхней крышке). Конденсат стекает в сборную воронку, откуда попадает в сборный сосуд, укрепленный на шлифе в отверстии нижней крышки. Т-ра жидкости измеряется при помощи термопары. Вакуум измеряется электрич. разрядом. Описанная установка проста и удобна в обращении. Я. М.

19702. Лабораторная установка для перегонки с водяным паром. Применение ее для определения азота. Турльер (Appareillage de laboratoire pour entraînement par la vapeur d'eau. Première application: Dosage de l'azote. Tourlière S.), Inds agric. et aliment., 1955, **72**, № 4, 259—265 (франц.)

Замена обычно применяемой дистилляции аммиака из р-ра при определении азота по Кьельдалю отгонкой NH_4OH с водяным паром ускоряет анализ и повышает его точность. Путем теоретич. расчетов автор показывает, что для выделения NH_4OH из р-ра с точностью до 0,1% обычным путем нужно из 150 *мл* отогнать 75 *мл*, а с применением водяного пара достаточно из 300 *мл* отогнать 21 *мл*. Сконструированный им для этой цели прибор напоминает по внешнему виду экстракционный аппарат Сокслета. К 2-*л* круглодонной колбе — парообразователю — пришлифована насадка, состоящая из 2 ампул, внешней и внутренней. Во внутреннюю ампулу помещают минерализованный по Кьельдалю р-р и NaOH; проходящий через нее водяной пар из парообразователя увлекает с собой NH_4OH и поступает через дефлегматор и холодильник в колбу-приемник. Внешняя ампула насадки также заполняется паром и служит для обогрева внутренней ампулы и конденсации водяных паров. Конденсационная вода выводится из внешней ампулы через кран. Воронка с краном, соединенная с внутренней ампулой, служит для введения в нее пробы и для промывания водой после анализа, 2-я воронка с краном — для добавки в парообразователь воды по мере ее выкипания. При наличии трех кранов, можно, не демонтируя прибор, использовать его для анализа сотен проб. Объем р-ра из колбы Кьельдаля вместе с промывными водами составляет $\leqslant$ 35 *мл*, объем приливаемого 50%-ного NaOH 15 *мл*, объем дистиллата 40—50 *мл*, длительность перегонки 5—6 мин. В колбе-приемнике содержится 10 *мл* 2%-ной H_3BO_3. Титрование — $^1/_{20}$ или $^1/_{50}$ н. HCl. Индикатор: 5 ч. 2%-ного спирт. р-ра бромкрезолового зеленого + + 2 ч. такого же р-ра метилового красного. При контроле процессов свеклосахарного и дрожжевого производства рекомендуется в качестве катализатора при минерализации проб смесь Se + $CuSO_4$ + K_2SO_4 (1 *г* на 2 *мл* H_2SO_4). Кол-во H_2SO_4 2—3 *мл* для пробы, содержащей 0,2 *г* органич. в-ва. Для минерализации сахаристых в-в добавляют 5 *мл* к-ты на 1 *г* сахара. Н. В.

19703. Прибор для лабораторной дистилляции. Сикора, Вагала (Parní vařák pro laboratorní destilaci. Sýkora S., Váhala J.), Chem. průmysl, 1954, **4**, № 12, 466—467 (чеш.)

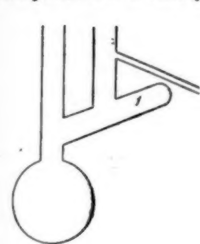
Прибор состоит из кипятильника (шариковый холодильник, обогреваемый паром) и стандартной ректификационной колонки. Между ними помещен сборник конденсата, выполненный в виде конич. колбы с двумя трубками — для отбора жидкости и пара и патрубком для термометра. Прибор пригоден для ректификации жидкостей с т. кип. до 80°. Л. П

19704. Самоочищающаяся дистилляционная головка для непрерывного отбора под обыкновенным и уменьшенным давлением. Копс, Адрианс е, Камп (Self-cleaning still head for continuous take-off at atmospheric and reduced pressures. Coops Jan Adriaanse Nick, Kamp Harm van), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 9, 1529—1530 (англ.)

Приведены чертежи и краткое описание головки дистилляционной колонки для дистилляции в-в с т. пл. до 40°. Головка имеет два последовательных конденсатора: вертикальный и наклонный. Из наклонного конденсатора конденсат стекает в приемник, что исключает попадание легкокипящих фракций в вертикальный конденсатор, а следовательно, исключает и загрязнение низкокипящих фракций (особенно вначале работы). Головка снабжена игольчатым стеклянным краном, позволяющим регулировать кол-во получаемого конденсата и сменять приемник, не нарушая работу колонки. В. М.

19705. О новой дистилляционной колбе, исключающей опасность переброса, и обсуждение причин перегрева жидкости. Добровский (Über einen neuen gegen das Überspritzen gesicherten Destillierkolben und Betrachtungen über den Siedeverzug. Dobrowsky Alfred), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1954, **8**, № 5, 126—127 (нем.)

В предлагаемой дистилляционной колбе перебрасываемая жидкость попадает в ловушку *1*, откуда снова возвращается в колбу. Даже часто следующие толчки не ведут к перебросу жидкости в приемник. Явление перегрева жидкости автор объясняет двумя факторами: а) кипение жидкости происходит при давлении *P*, равном сумме внешнего *P* и гидростатич. *P* столба жидкости. В результате быстрого конвекционного подъема нижних перегретых слоев жидкости гидростатич. *P* уменьшается, что приводит к моментальному парообразованию; б) для образования пузырьков пара необходимо дополнительное повышение т-ры, чтобы преодолеть силы сцепления жидкости. Поскольку давление на вогнутой поверхности меньше, чем на ровной, присутствие пузырьков воздуха облегчает испарение жидкости и понижает перегрев. В отсутствие газа в жидкости, для образования пузырьков необходимо значительное добавочное *P*, связанное с большим перегревом жидкости. Поэтому жидкости, содержащие даже следы газа, менее склонны к перегреву. Н. П.



19706. Вертикальная мешалка зонтичного типа для поддержания спокойного кипения при вакуумной дистилляции. Роз, Сандерс (Vertical umbrella-type agitator to promote smooth boiling in vacuum distillation. Rose Arthur, Sanders William W.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 2, 331—332 (англ.)

Мешалка состоит из стеклянной палочки, на которой нанизаны припаянные к палочке перегородки в виде опрокинутых чашечек с просверленными в них отверстиями. Сверху припаяна стеклянная трубка, в которой запаян железный сердечник. К нижнему концу присоединена амортизирующая пружина из нержавеющей стали. Мешалка приводится в действие соленоидом (поднимается и опускается) и любым устройством, периодически включающим ток в катушку магнита. 50—150 ходов 1 в мин. достаточно для поддержания спокойного кипения всех исследованных жидкостей. П. К.

19707. Прибор для отбора образцов всасыванием. Мерфи (A suction-operated sampling device. Murphy B. M.), Lab. Practice, 1954, **3**, № 11, 461 (англ.)

Описан простой прибор для отбора проб жидкости и сыпучих тел (напр., металлич. порошков) методом всасывания. Прибор состоит из стеклянного баллона, закупоренного резиновой или политеновой пробкой, в которую плотно вставлены резиновая груша и всасывающая политеновая трубка диам. 3—4 *мм*. Отбор образцов в баллон производится попеременным сжатием груши. Н. М.

19708. Простой автоматический дозировочный прибор. Грехэм (A simple automatic measure. Graham S.), Lab. Practice, 1954, **3**, № 11, 460 (англ.)

Описан прибор, позволяющий одновременно наполнять жидкостью несколько склянок емк. 25—50 *мл* с точностью ± 0,5 *мл*. Прибор состоит из резервуара с жидкостью и дозировочных колб. Заполнение и опорожнение дозировочных колб производится одновременно. Н. М.

19709. Микропипетка с перетеканием избытка — приспособление для точного и быстрого отбора малых фиксированных объемов жидкости. Сиссинг (De overloop-micropipet, een instrument voor nauwkeurig en snel afmeten van een bepaald klein volume vloeistof. Sissingh H. A.), Chem. weekbl., 1953, **49**, № 38, 722—723 (голл.)

Описана микропипетка, устраняющая субъективные ошибки при отсчете объема жидкости. Основной частью прибора является набор стеклянных трубок (Т) заданного объема 0,5—5 *мл*). В стеклянный цилиндр, закрытый с обоих концов резиновыми пробками (см. рис.), вставляется Т. На отвод цилиндра боковым отверстием надета резиновая трубка, закрытая с обеих сторон пробками и играющая роль груши. Сжатием резиновой трубки при погруженном конце Т в жидкость создается необходимое разрежение для засасывания последней, а избыток жидкости, превышающий объем Т, выливается во внутреннюю полость цилиндра. Проба отбирается быстро и точно, последнее определяется точностью изготовления Т. Г. И.



19710. Сухая камера. Тайри (Dry box technique. Tyree S. Young, Jr), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 11, 603—605 (англ.)

Описана камера (К) для работы с легко гидролизующимися в-вами. К представляет собой герметичный ящик, с правой стороны которого имеется небольшая камера предварительного осушения с двумя герметично закрывающимися дверцами. Верхняя наклонная крышка застеклена плексигласом. Для манипулирования внутри К в переднюю стенку вмонтированы две перчатки из неопрена. К изготовлена из листов нержавеющей стали. В К поддерживается постоянная влажность, соответствующая т-ре конденсации насыщ. паров воды при — 50°. Это достигается продуванием К осушенным азотом и введением в нее водопоглотителя (P_2O_5). Влажность контролируется психрометром. Психрометр представляет собой Cu-пробирку длиной ~ 20 *см*, погруженную в дьюар со смесью сухого льда и ацетона. К пробирке у вершины припаивается полированная медная пластинка, к центру которой подводится термопара. На пробирку навинчивается кожух из люцита с двумя медными трубками, через которые производится впуск и выпуск газовой смеси из К. Т-ра, при которой образуются первые капли конденсата, считается точкой росы. Н. М.

19711. Чувствительный прибор для измерения плотности. Батлер, Плус (A density sensitive device. Butler R. M., Plewes A. C.), Chem. in Canada, 1954, **6**, № 11, 52, 54 (англ.)

Описан прибор для непрерывной регистрации изменений конц-ий, основанный на принципе определения т-ры испытуемой жидкости, при которой ее плотность равна плотности определенного твердого тела (ТТ). Р-р, обезгаженный кипячением, поступает через змеевик, погруженный в кипящую буферную жидкость, в камеру, где находится ТТ, плотность которого близка к плотности измеряемой жидкости. Буферная жидкость и камера с поплавком заключены в герметичный сосуд, соединенный с вакуумным насосом. Если плотность исследуемой жидкости больше плотности ТТ, то ТТ, всплывая, перекрывает луч света, идущий от осветителя к фотоэлементу. При этом соответствующее реле открывает кран, соединяющий вакуумный насос с ат-

XUM

мосферой, давление в вакуумном сосуде повышается и, следовательно, повышается т-ра кипения буферной жидкости, т-ра исследуемой жидкости повышается, плотность ее падает, ТТ начинает тонуть и т. д. Прибор реагирует на изменения конц-ии в-ва в водн. р-рах ~0,1%. К. Б.

19712. Новая фильтрующая колба. Поттерат, Эшман (Un nouveau ballon-filtre. Potterat M., Eschmann H.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1954, **45**, № 4, 329—331 (франц.; резюме англ., нем.)

Для уменьшения потерь осадка и сокращения времени, затрачиваемого при перенесении первого на фильтр предлагается новое комбинированное приспособление — фильтрующая колба, представляющая собою круглодонную колбу емк. 100 *мл* с двумя горловинами под углом 120°. К одной из горловин припаяна стеклянная фильтрующая воронка. Во время осаждения нагреванием р-ра горло колбы устанавливается под 45° к горизонтали. Полученный осадок со дна колбы легко переносится в фильтрующую воронку струей воды из промывалки, пущенной через горло. П. А.

19713. Новая конструкция аппарата для ультрафильтрации. Блум, Миллер (New design of ultrafiltration apparatus. Blum Robert, Miller Gail Lorenz), Science, 1954, **120**, № 3121, 669—671 (англ.)

Аппарат состоит из сосуда для фильтруемого колл. р-ра, нескольких параллельных фильтрующих ячеек и приемника. Ячейка состоит из плексигласового кольца, закрытого с каждой стороны полупроницаемыми мембранами, двумя слоями фильтровальной бумаги и дисками из алунда. По диаметру кольца расположены штуцеры для заполнения и опорожнения. Ячейки стягиваются болтами аналогично фильтр-прессу. Внутренние полости колец заполняются фильтруемым р-ром, который подается в них под напором сжатого азота. Р-ритель проходит через мембраны, фильтровальную бумагу и вытекает наружу через торцы пористых алундовых дисков, а в ячейках собирается концентрированный р-р, периодически переводимый в приемник. Аппарат не требует разборки для собирания концентратов. Типичная операция ультрафильтрации 17 800 *мл* р-ра грибного энзима потребовала 5 дней в агрегате, состоящем из 8 ячеек, и дала 49% энзима 51-кратной конц-ии в приемнике, 39% 11-кратной конц-ии в ячейках и 5% в фильтрованной воде. В. М.

19714. Лабораторный прибор для регулирования расхода газов. Холл (A laboratory gas-flow control device. Hall R. A.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 3, 116—117 (англ.)

Прибор предназначен для измерения и автоматич. поддержания постоянства расхода газа, независимо от изменений давления в рабочем объеме (РО) и источнике газа (ИГ). ИГ соединен со стеклянной колбой, в которую налита жидкость, поднимающаяся под давлением газа по трубке (Т), вертикально опущенной в колбу и соединенной с РО, на высоту, пропорциональную перепаду давления Δp между РО и ИГ. Поток газа из ИГ, пройдя капилляр реометра и трубку, пропущенную коаксиально через Т, пробулькивает в коаксиальном канале через слой жидкости, высота которого также пропорциональна Δp, и по Т попадает в РО. Установка желаемого расхода газа достигается изменением взаимного расположения по глубине коаксиальных трубок. Изменение скорости течения газа через прибор не превышает 1% при изменении Δp на 50%. Ю. Т.

19715. Улучшенный лабораторный прибор для получения хлора. Форан (An improved laboratory chlorine generator. Foran B.), Chemistry and Industry, 1954, № 46, 1416 (англ.)

Предложен простой прибор для производства 25 *г* хлора с постоянной скоростью выделения (до 8 *л/час*), работающий по системе твердое тело — жидкость. Конц. HCl подается под давлением в прибор снизу. В нижней части прибора помещается пористый стеклянный диск, на котором находится удвоенное или утроенное (против расчетного) кол-во $KMnO_4$, смешанного с равным объемом песка. Скорость подачи к-ты в прибор и, следовательно, скорость выделения Cl регулируется краном. Метод пригоден для получения других газов. Н. М.

19716 П. Основа светочувствительного фотографического слоя для регистрации характеристических линий посредством электрозаряженных частичек, в частности, для масс-спектроскопии. Хигатсбергер (Schichtträger für lichtempfindliche photographische Schichten zum Zwecke der Registrierung von Kennlinien mittels elektrisch geladener Teilchen, insbesondere für die Massenspektrographie. Higatsberger Michael J.), Австр. пат. 179660, 25.09.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 12562]

Предлагается использовать светочувствительный материал для регистрации характеристич. кривых в масс-спектроскопии, состоящей из светочувствительного фотографич. слоя, нанесенного на электропроводный материал (металлич. полосу или фольгу). Ю. Е.

19717 П. Портативный аппарат для обнаружения или измерения ионизирующей радиации. Дженкинс, Майклис (Portable apparatus for the detection and or measurements of ionising radiation. Jenkins R. O., Michaelis M.) [General Electric Co., Ltd]. Англ. пат. 699401, 4.11.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 3, 303 (англ.)]

Аппарат состоит из Г.— М.-счетчика, усилителя, счетного устройства (с тиратроном), чувствительного к электрич. импульсам, подаваемым через усилитель с Г.— М.-счетчика, генератора высокой частоты и выпрямителя для получения напряжения возбуждения Г.— М.-счетчика путем выпрямления высокого напряжения, получаемого от генератора. Аппарат питается от сухих батарей или от сети переменного тока. В. Д.

19718 П. Счетчик с окисью азота. Фридман (Nitric oxide counter. Friedman Herbert). Пат. США 2688097, 31.08.54

Трубка Гейгера-Мюллера состоит из герметически закрытого кожуха, катодного и анодного элементов, расположенных внутри кожуха, средства для соединения катода и анода с источником напряжения и газа, наполняющего кожух, который состоит главным образом из смеси инертных газов и окиси азота, взятой в кол-ве от 0,5 до 5,0%. В. Д.

19719 П. Сетки для оптических зрительных инструментов. (Graticules for optical sighting instruments) [Ross, Ltd]. Англ. пат. 705927, 24.03.54 [Abridgms. Specifics., of Invents., group 2, 65 (англ.)]

Предложено изготовлять сетки для оптич. инструментов путем нанесения на посеребрённую стеклянную матрицу материала, затвердевающего под действием света. После экспозиции необходимого контура незатвердевший материал удаляют и находящееся под ним серебро растворяют. Оставшаяся сетка может быть затем дополнительно металлизирована. Е. С.

19720 П. Прибор для определения кислорода. Ватанабе (An apparatus for the determination of oxygen. Watanabe Koken) [Furukawa Elektro-Industries Co.]. Япон. пат. 6000, 19.11.53

Кислород, содержащийся в исследуемом в-ве, при нагреве в приборе реагирует с водородом, причем H_2O адсорбируется осушающим агентом. Остающийся по-

сле р-ции водород измеряется и вычисляется к-во кислорода, вступившее в р-цию.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 19, 11124. K. Kisuta.

19721 П. Аппаратура для химических реакций при высоких давлениях (Apparatus for chemical reactions under high-pressure) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 703704, 10.02.54 [Industr. Chemist, 1954, **30**, № 359, 618—619 (англ.)]

Описан сосуд для проведения хим. р-ций при высоких т-рах и давлениях. Сосуд толстостенный с наружной резьбой. В него плотно вставляется запирающий вкладыш с фланцем. Накидная гайка поджимает фланец вкладыша к торцу сосуда через мягкую Cu-прокладку, которая обеспечивает герметичность соединения. Сосуд и вкладыш изготовляются из Ni, накидная гайка из жаропрочной стали. Габариты прибора: длина ~5,5 *см*, диам. ~ 3 *см*. Н. М.

См. также: Весы 18387. Печи 19603. Измерение и регулирование т-р 18807, 21509, 21510. Вискозиметры 18693, 19432, 19433, 21512. Газы и пары 18702, 18755, 19507, 19561. Кинетика 18783. Контактные потенциалы 18930. Электрохимия 19927. Измерение pH 21376. 21513—21516. Кулонометрия 19491, 19493. Калориметрия 19435. Дилатометры 19457. Колориметрия 19497. Титрование 19488, 19494, 19495. Влажность 19505, 20973. Хроматография 18943. Аэрозоли 18973. Анализ неорганич. в-в 19592. Др. вопр. 18915, 19487, 19686, 19760, 19914, 19953, 20766, 21377

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

19722. Нормализация в химической промышленности. Ордон (Normalizacja w przemyśle chemicznym. Ordon Jerzy), Chemik, 1954, **7**, № 6, 163—170 (польск.)

Обсуждается вопрос нормализации в ряде отраслей хим. пром-сти Польши: неорганич., органич., резиновой, синтетич. материалов, искусств. волокна и синтетич. удобрений. Приведены меры, обеспечивающие разработку и применение нормалей. С. Я.

19723. Смешанная группа химических заводов в Элсмир Порте и Эмлуиче. Ломакс (Composite chemical group at Ellesmere Port-Amlwch. Lomax E. Lawson), World Petrol., 1954, **25**, № 4, 64—67 (англ.)

Пущены два новых з-да: по производству антидетонаторов и брома. Сырье (углеводороды) и H_2 получаются с близлежащего нефтеперерабатывающего з-да. Cl_2 и Na получаются электролизом расплава $NaCl + CaCl_2$ в ваннах Даунса; жидкий Na фильтруется для отделения кальция и других примесей; Cl_2 сушится и сжижается для хранения и очистки от увлеченного воздуха. C_2H_5Cl получается по новому способу хлорированием C_2H_6; выделяющийся при этом HCl используется для р-ции присоединения его к C_2H_4 и получения дополнительного кол-ва C_2H_5Cl. ТЭС получается р-цией C_2H_5Cl со сплавом Pb + Na (90 : 10). $C_2H_4Cl_2$ получается р-цией C_2H_4 с Cl_2(газом) в потоке $C_2H_4Cl_2$. Вся аппаратура для работы с Na или его сплавом заполняется N_2, который получается сжиганием H_2 в воздухе, затем очищают от CO_2 и сушат. Предусмотрено также получение H_2 разложением NH_3. Этиловая жидкость «Октел» получается смешением ТЭС, дихлор- и дибромэтана, керосина и желтой краски; авиационная смесь не содержит $C_2H_4Cl_2$ и окрашивается в синий цвет. Для получения Br_2 морская вода, содержащая 67 *мг/л* Br в виде бромидов, с добавлением H_2SO_4 и HCl (до pH 3,5) и хлора подается в отдувочную башню с насадкой из керамич. колец Рашига, откуда выделившийся Br_2 удаляется током воздуха, а вода, из которой выделено 80% Br, спускается в море вдали от места забора свежей воды. Воздух с парами брома обрабатывается SO_2 и водой и поступает в абсорбер для поглощения тумана HBr и H_2SO_4; небольшое кол-во HCl улавливается на фильтре из стеклянного волокна, орошаемом водой. Полученный р-р, содержащий 10% Br_2 в виде HBr, обрабатывается Cl_2 и поступает в дистилл. колонну для отгонки Br_2, который проходит затем конденсаторы, сепараторы и осушители и собирается в жидком виде; отходящая из колонны вода, содержащая H_2SO_4 и HCl, возвращается в цикл для подкисления свежей морской воды. На з-де получают также SO_2 и H_2SO_4. $C_2H_4Br_2$ получается пропусканием C_2H_4 в жидкий бром при сильном охлаждении (C_2H_4 получается со стороны в жидком виде в ж.-д. цистернах; предусмотрено также получение его из C_2H_5OH). Г. Р.

19724 К. Энциклопедия химической технологии. Т. 14. Ред. Керк, Отмер (Encyclopedia of chemical technology. 14 v. Ed. Kirk Raymond Eller, Othmer D. F. Interscience, 1954, 952 p., ill., 30 doll.) (англ.)

См. также: 18356, 18357, 18383, 19023, 19031

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

19725. Сера и серная кислота в Индии. Кейн (Sulphur and sulphuric acid in India. Kane G. P.), Chem. Age India, 1954, ser. 9, Apr., 21—28 (англ.)

Приведен обзор методов получения H_2SO_4 из пиритов, ангидрита или гипса и сероводорода. Автор считает, что для Индии, имеющей только одно разведанное месторождение пирита (штат Бихар) и месторождения $CaSO_4$ главным образом в виде гипса, при наличии потребителей, разбросанных по всей стране, экономично только произ-во H_2SO_4 из S, которая может быть получена: 1) из H_2S на нефтеперерабатывающих з-дах; 2) из бихарских пиритов по методу Оркла; 3) по методу, предложенному автором, для которого нужны дешевые $CaSO_4$ и $MgCl_2$. Последние могут быть получены из рапы, остающейся после кристаллизации NaCl из морской воды (или рассолов) по р-ции: $MgSO_4 + CaCl_2 \rightarrow CaSO_4 + MgCl_2$. Затем по методу Шаффнера и Хельбига $CaSO_4$ восстанавливают углем в CaS, который перерабатывают в H_2S по р-ции: $CaS + MgCl_2 + H_2O \rightarrow CaCl_2 + Mg(OH)_2 + H_2S$, причем регенерируется $CaCl_2$. Первоначально можно использовать отбросный $CaCl_2$ произ-ва соды или получить его р-цией $Ca(OH)_2$ с $MgCl_2$. Лабор. опыты показали, что на 1 *т* S необходимы 4,5 *т* $MgCl_2$ и 8,3 *т* гипса. З-д NaCl производительностью 300 000 *т* может дать сырье для произ-ва 5000 *т* S. Этот процесс является первой ступенью комплексного использования рапы. Г. Р.

19726. Удаление серы из топливных газов сухими методами. Гриффит (Sulphur removal from fuel gases by dry methods. Griffith R. H.), Gas J., 1954, **280**, № 4770, 332—334 (англ.)

Отработанная газоочистительная масса (ГМ) используется для произ-ва H_2SO_4 камерным методом. При

сжигании ее (одной или в смеси с колчеданом) получается яркокрасная α-Fe_2O_3, которую часто применяют в смеси со свежей болотной рудой или отработанной ГМ для очистки газа, хотя скорость р-ции ее с H_2S очень мала; ее можно активировать добавлением $FeSO_4$, гашеной извести или соды. При извлечении из отработанной ГМ комплексных цианидов предварительно экстрагируют S с помощью CS_2 при обычной т-ре и после отгонки CS_2 получают S, загрязненную смолой. На опытной установке при экстракции S другими р-рителями (толуол, ксилол и др.) при повышенной т-ре после охлаждения получена чистая кристаллич. S. Экстракция облегчается при применении более чистой или формованной ГМ, которую можно использовать повторно. Лучшие результаты получены с формованной ГМ в противоточных вертикальных очистителях различной конструкции, обеспечивающих равномерное прохождение газа и ГМ хорошего качества. Очистка газа окисью железа в псевдоожиженном состоянии испытана только в опытном масштабе. Приведены данные о стоимости очистки и дискуссия. Библ. 26 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 29364. Г. Р.

19727. Работы УНИХИМа по технологии серы и обогащению сернистых газов. Авербух Т. Д., Тр. Уральск. н.-и. хим. ин-та, 1954, № 1, 119—132

Обзор работ Ин-та (с 1931 г.) по: извлечению S из горючих газов содово- и аммиачномышьяковым способами; получению S из сульфидных руд методами возгонки, восстановительной плавки и восстановления SO_2; очистке S; обезвреживанию хвостовых газов серных з-дов; коррозии металлов жидкой и парообразной S; обогащению отбросных газов цветной металлургии для получения жидкого SO_2, H_2SO_4 и S. Г. Р.

19728. Применение метода советского новатора Кривошейкина в производстве серной кислоты в Румынской Народной Республике. Рэйтару (Aplicarea metodei inovatorului sovietic Krivoşeikin in industria acidului sulfuric din R. P. R. Răitaru Olimpia), Rev. chim., 1955, 6, № 8, 399—402 (рум.; резюме русс.)

Излагаются методы работы Кривошейкина и результаты их применения в СССР. Описаны первые результаты, получ. при внедрении метода на з-дах РНР. Я. М.

19729 П. Способ получения серы. Линдер (Verfahren zur Gewinnung von Schwefel. Linder Willy) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. пат. ФРГ 914126, 28.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 188 (нем.)]

Серу получают путем окисления кислородом на формованной контактной массе, помещенной в охлаждаемых трубах, применяя в качестве каркаса для контактной массы в зонах более высоких т-р прокаленную проволоку, а в зонах более низких т-р спиралевидные тела, полученные из глиноземистого цемента. И. Л.

19730 П. Получение тонкодисперсной некомкующейся серы. Морнингстар, Уипл (Production of noncaking finely ground sulfur. Morningstar Ralph Eugene, Whipple George H. [Mathieson Chemical Corp]. Пат. США 2623133, 24.02.53

Тонкоизмельченную S суспендируют в струе инертного газа при т-ре $\sim 135°$ (т-ра плавления S) в течение времени, достаточного для превращения S в некомкующуюся, охлаждают до т-ры ниже т-ры плавления S и выделяют S из газовой струи. Н. Ш.

19731 П. Способ получения элементарной серы из дымовых и бедных обжиговых газов, связанный с очисткой тяжелого шпата. Меке (Verfahren zur Gewinnung von elementarem Schwefel aus Rauchgasen und armen Röstgasen verbunden mit der Reinigung von Schwerspat. Mäke Gudrun) пат. ФРГ 913889, 21.06.54. [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 188—189 (нем.)]

Тяжелый шпат восстанавливается углем, полученный BaS в водн. р-ре обрабатывается Na_2SO_4, превращается в Na_2S и $BaSO_4$, после чего чистый осадок $BaSO_4$ отделяется. С помощью оставшегося р-ра Na_2S дымовые или бедные обжиговые газы освобождаются от SO_2. Из полученного р-ра $Na_2S_2O_3$ при нагревании выделяется S. И. Л.

19732 П. Обжиг сульфидных руд. Льюис (Roasting sulfide ores. Lewis Warren K.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2637629, 5.05.53

Способ обжига в псевдоожиженном слое сульфидов металлов, выделяющих S при нагревании, отличается тем, что процесс проводится в две стадии. В 1-й стадии т-ра, скорость движения и состав окислительного газа поддерживаются такими, чтобы получить в газовой фазе S и чтобы образование окиси металла было небольшим. Смесь S и окислительного газа отводится и сжигается, образуя при этом миним. кол-во SO_3. Во 2-й стадии, выполняемой в отдельном аппарате, твердая фаза из первого аппарата дожигается в среде продуктов сжигания S. Т-ра, состав газа и кол-во твердых частиц регулируются так, чтобы газ содержал S в виде SO_2 и чтобы содержание S в огарке было миним. Приведена схема соединения аппаратов для обжига в псевдоожиженном слое. Ж. К.

19733 П. Обжиг сульфидных руд. Льюис (Roasting sulfied ores. Lewis Warren K.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2683077, 6.07.54

Предлагается способ обжига сернистого Fe в псевдоожиженном слое Fe_2O_3. В нижнюю часть этого слоя непрерывно вводят взвесь сернистого Fe (в виде тонкого помола) в газе, содержащем свободный O_2. Образующийся SO_2 удаляется вместе с отходящими газами, а полученная Fe_2O_3 вместе с остатками сульфида удаляется из слоя ниже места введения взвеси. Псевдоожиженный слой охлаждают погруженным в него змеевиком с циркулирующей жидкостью. К. К.

19734 П. Рекуперация серной кислоты из отработанных нитрационных смесей. Хисадзуми и др. (Recovery of sulfuric acid from nitration wastes. Hisazumi Kotaro) [Mitsubishi Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 1062, 13.03.53 [Chem. Abstrs., 1954, **48**, № 5, 2995 (англ.)].

2100 *кг* отработанной к-ты от произ-ва $C_6H_4(NO_2)_2$, содержащей (в %) H_2SO_4 68,92, HNO_3 2,58, $C_6H_4(NO_2)_2$ 0,05, $C_6H_5NO_2$ 0,05, C_6H_6 и др. в-в 1, нагревают до 100% в течение 1 часа пропусканием воздуха, нагретого до 120°. В последующие 30 мин. вместе с воздухом пропускается перегретый пар со скоростью 50 *кг/час*, а затем — горячий воздух при т-ре 200° в течение 2 час. Получается 1930 *кг* 71,5% H_2SO_4, содержащей 0,01% HNO_3 и следы органич. в-в. И. Л.

См. также: 19030, 20231, 20944

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

19735. Рост производства аммиака в США. Давенпорт (Boom still on for U. S. ammonia. Davenport C. H.), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 4, 141—148 (англ.)

Приведены данные о произ-ве NH_3 (коксохим. и синтетич.), о действующих и строящихся з-дах синтетич. NH_3 с указанием их мощности, исходного сырья для получения H_2 и способа синтеза NH_3, о потреблении NH_3 для произ-ва удобрений и в других отраслях промсти. Описан способ NEC (Nitrogen Engineering Corp.) для произ-ва газовой смеси для синтеза NH_3 конверсией природного газа водяным паром и показаны осо-

XUM

бенности других способов, применяемых в США для произ-ва H_2 и синтеза NH_3. Г. Р.

19736. Гидразин. О с и м а (ヒドラジン・大島幹義), 化学と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1955, **8**, № 8, 327—331 (япон.)

Обзор. Произ-во N_2H_4 в Японии, его свойства и применение. Библ. 4 назв. В. Е.

19737 П. Производство гидразина. Х а л л е р (Hydrazine manufacture. H a l l e r J o h n F.) [Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2675300, 13.04.54

Гидразин получается взаимодействием Cl_2 и NH_3 в присутствии активированной Al_2O_3 (при взаимодействии ее с каждым реагентом). Продукт р-ции выделяют из Al_2O_3 десорбцией. Б. Т.

19738 П. Получение азотной кислоты путем водной абсорбции нитрозных газов. Е н с е н (Herstellung von Salpetersäure durch wässerige Absorption nitroser Gase. J e n s e n O l a f) [Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab]. Пат. ГФР 878800, 5.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 11, 2468 (нем.)]

Газы пропускаются через последовательно соединенные орошаемые башни. В последних башнях, через которые проходит газ, поддерживается пониженная т-ра путем использования охладительных средств с различными т-рами (напр., холодная вода и искусственно охлажденные холодильные жидкости). И. Л.

МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

19739. Результаты опытов подземного выщелачивания карналлитов. Х о д ь к о в А. Е., Тр. Всес. н.-и. ин-та галургии, 1953, № 28, 37—49

Описаны опыты подземного выщелачивания карналлита (I). Вода подавалась в скважину по наружной трубе, рассол выходил по концентрически расположенной в ней внутренней трубе. Глубина скважины 186 *м*. Было получено более 31800 *м*³ рассола со средней концией солей 280 *г/л*. Изучены возможности получения промышленных конц-ий рассолов. Непрерывно отбираемые рассолы имели состав солей, близкий к составу породы, при этом конц-ии NaCl и KCl были близки к насыщению. В условиях опытов почти не наблюдалось избирательного растворения породы и р-ры были далеки от равновесного состояния, что объясняется структурой породы, в которой кристаллы I чередуются с кристаллами галита, при этом последние изолируют кристаллы I. Опыты с полным возвратом рассолов в скважину показали нарастание конц-ии $MgCl_2$ с одновременным увеличением общего содержания солей в рассоле. Относительное увеличение конц-ии $MgCl_2$ оказалось незначительным. Была доказана ошибочность представлений о «лавинном» растворении I водой. Отмечено расслоение рассолов в камере выщелачивания по уд. весу. В. Ш.

19740. Борьба с инкрустацией при кристаллизации солей из водных растворов. К а р е т н и к о в Ю. П., Б о г а ч е в Г. Н., Ф е ф е л о в а Г. Ф., Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1954, № 1, 85—91

Проведены опыты по непрерывной кристаллизации солей из водн. р-ров на лабор. установке производительностью 15 *л/час* из 5 каскадно расположенных кристаллизаторов, снабженных водяной рубашкой, дисковой мешалкой и верхним переливом. Установлено, что инкрустация зависит от перепада т-р между р-ром и стенкой, зависящего, в свою очередь, от интенсивности перемешивания. При наименьшем перепаде т-р и наибольшем числе оборотов мешалок в опытах с $K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$ и $MgSO_4$ инкрустация полностью отсутствовала, а в опытах с $Zn(NO_3)_2$ была меньше. Интенсивное перемешивание при оптимальном перепаде т-р создает условия для зарождения центров кристаллизации в области интенсивного движения р-ра, а не в пограничном слое. Перепад т-р и скорость вращения мешалки должны быть определены для каждой соли опытным путем. Установлено, что полученные при непрерывном процессе кристаллы K_2CrO_7, $MgSO_4$ и $Zn(NO_3)_2$ крупнее полученных в заводских кристаллизаторах периодич. действия. Замечено, что интенсивное перемешивание вызывает истирание крупных кристаллов. Г. Р.

19741. Поведение NaF при нагревании. Т о р о п о в Н. А., С ы ч е в М. М., А л е к с е е в а З. Д., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1955, вып. 34, 23—28

Изучена скорость испарения NaF на воздухе и в атмосфере N_2 при различных т-рах до 1200°. Навеска образца (28—88 *мг*) помещалась в Pt-чашку, подвешенную на тонкой проволоке (0,05 *мм*) к торзионным весам. Нагревание велось в тигельной печи, точность взвешивания достигала 0,5—1%. Установлено, что NaF до т-ры плавления практически не летуч, а при дальнейшем повышении т-ры интенсивно испаряется. Кол-ва испарившегося NaF в процентах G в зависимости от времени τ на воздухе и в атмосфере N_2 полностью совпадают и выражаются ур-ниями: $G = 0{,}775\,\tau$ (1000°); $G = 1{,}040\tau$ (1050°); $G = 2{,}20\,\tau$ (1100°); $G = 3{,}05\,\tau$ (1150°); $G = 6{,}40\,\tau$ (1200°). Показано, что в общем виде $G = k \cdot S \cdot e^{nT} \cdot \tau$, где k — коэфф. пропорциональности (не определен), S — величина поверхности испарения, n — постоянная (не определена), T — абс. т-ра. В. Ш.

19742. Карбонизация водной суспензии, содержащей соединение магния. VI. Карбонизация водной суспензии, содержащей аэрированную гидроокись магния. Х о р и г у т и (Carbonation of aqueous suspension containing magnesia compound. (VI). Carbonation of aqueous suspension containing aerated magnesium hydroxide. H o r i g u c h i Y o s h i k a z u), J. Scient. Res. Inst., 1953, **47**, 99—110 (англ.)

Проведены опыты по карбонизации предварительно аэрированных образцов $Mg(OH)_2$ (шламов, порошков и руды) при 25°. Для изучения влияния аэрации образцы 3 видов $Mg(OH)_2$ оставляли на длительное время (до 1 года) в открытых колбах или в виде нанесенных на поверхность тонких слоев (толщиной ~ 1 *см*). В отобранных пробах определяли содержание MgO, CO_2 и H_2O. Метод карбонизации описан в J. Scient. Res. Inst., 1951, **45**, 144. Показано, что хотя с удлинением времени аэрации содержание MgO в аэрируемых $Mg(OH)_2$ понижалось, а содержание CO_2 и потеря в весе при высушивании повышались, однако все образцы после аэрации в течение года имели почти одинаковый состав: $MgO : CO_2 : H_2O = 1{,}00 : 0{,}24 : 1{,}18$. Исключением явился брусит, имевший состав: $MgO : CO_2 : H_2O = 1{,}00 : 0{,}10 : 1{,}01$. Длительный период аэрации затруднял образование бикарбоната Mg из $Mg(OH)_2$, полученной путем осаждения из $MgCl_2$, но почти не влиял на карбонизацию брусита. Микроскопич. исследование аэрированных образцов показало, что поверхность аэрированной $Mg(OH)_2$ покрыта толстым слоем в-ва, повидимому, основного карбоната Mg. Сообщение V см. РЖХим, 1955, 21632. М. Л.

19743. Поведение MgF_2 при нагревании. С ы ч е в М. М., Тр. Ленингр. технол. ин-та, 1955, № 34, 29—31

При нагревании MgF_2 в атмосфере воздуха при 800—1300° заметного испарения или сублимации его не наблюдается. При т-ре выше 900° MgF_2 интенсивно гидролизуется водяными парами. Введенный в сырьевую смесь портландцемента MgF_2 ускоряет синтез силикатов Ca, активируя SiO_2 благодаря образованию SiF_4. Г. А.

XUM

19744. Заводы по производству CO_2. Росс (CO_2 production plants. Ross A. Dennison), World Refrig., 1955, **6**, № 6, 321—323 (англ.)

Перечислены источники получения CO_2 и приведены примерные технич. и экономич. данные по получению 0,5 *т* жидкой CO_2 в день из коксовых газов с применением в качестве поглотителя р-ра K_2CO_3. Указано, что моноэтаноламин как поглотитель на $\sim$ 25% эффективнее, чем K_2CO_3. В. Ш.

19745. Производство хлорида циркония из австралийского цирконового песка. Ньюнем, Ратерфорд, Тернбулл (The production of zirconium chloride from Australian zircon sands. Newnham I. E., Rutherford Eleanor, Turnbull A. G.), Austral. J. Appl. Sci., 1955, **6**, № 2, 218—223 (англ.)

Описан способ получения небольших кол-в $ZrCl_4$ ($\sim$1 *кг*) из цирконового песка. Смесь концентрата циркона (100 меш) с 18—20% графита (20 меш) нагревают в токе N_2 в течение 1 часа при 1950° в графитовой трубке, через которую пропускают электрич. ток, подводимый через охлаждаемые водой медные шины. Получающийся с выходом 80% ZrC_2 хлорируют в трубке из монель-металла, нагреваемой до 500° в электрич. печи. Вначале через трубку пропускают сухой N_2 для удаления H_2O и O_2, затем Cl_2, высушенный над P_2O_5 со скоростью 1 *г/мин*. Образующийся $ZrCl_4$ сублимируется в виде плотного, трудно гидролизующегося осадка на свернутой спиралью трубке, охлаждаемой воздухом до 150—200°. Р-цию прекращают, когда пропущено 25% избытка Cl_2. Выход $ZrCl_4$ из карбида равен 90% от теоретич. В. Ш.

19746. Производство чистого фосфорного ангидрида и фосфорной кислоты путем сжигания фосфора. Трибель (Výroba čistého kysličníku fosforečného a kyseliny fosforečne spalováním fosforu. Triebel František), Chem. průmysl, 1955, 5, № 4, 156—158 (чеш.)

Белый Р плавят под водой в котле, снабженном паровой рубашкой и железным ситом для задержки грубых примесей. Расплавленный Р подают небольшими порциями в котел, в котором Р сжигается в воздухе, предварительно тщательно высушенном в двух последовательно соединенных сушильных башнях. Образующиеся пары P_2O_5 конденсируются в первом холодильнике, несконденсировавшиеся пары отводят во второй холодильник. Холодильники представляют собой вертикальные цилиндры из толстого листового железа, снабженные водяной рубашкой. Гидратация P_2O_5 осуществляется в реакторах из нержавеющей стали, либо из чугуна, покрытого слоем эмали, стойкой к действию горячей H_3PO_4. В охлаждаемый водой реактор, наполненный на $^2/_3$ дистилл. водой, подают P_2O_5 (вначале небольшими порциями, которые затем увеличивают). По достижении нужной конц-ии охлажденную к-ту фильтруют через нучфильтр и слой активированного угля. М. Г.

19747 Д. О природе вторичных потерь глинозема и щелочи при гидрохимической переработке алюминатных спеков. Малышев М. Ф. Автореф. дисс. канд. техн. н., Всес. алюмин.-магниев. ин-т, Л., 1955

19748 П. Метод одновременного получения кристаллических хлоридов металлов и свободных кислот из солей с другими анионами. Рутнер (Verfahren zur Herstellung von kristallisierten Metallchloriden aus Salzen mit anderem Anion und gleichzeitiger Gewinnung von freien Säuren. Ruthner Othmar). Австр. пат. 176205, 25.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 19, 4235 (нем.)]

Обрабатывают HCl (газ) кашицеобразную смесь насыщ. р-ра солей с твердой солью под давл. 0,5—3,5 *атм*. При этом твердая соль переходит в растущий осадок и хлорид металла выкристаллизовывается. Во время или в конце осаждения можно добавить к HCl (газ) восстанавливающие газы, как SO_2, особенно, если при выпадении хлоридов металлов, соответствующих различным валентностям металла, хлорид низшей валентности растворим труднее, чем высшей. Таким путем можно получить хлориды Rb, Cs, Mg, Zn, La, Cr, Mn, Fe, Co, Ni. М. Г.

19749 П. Способ получения карбонатов калия. (Procédé pour la préparation de carbonates de potassium) [Societe d'Études Chimiques pour L'industrie l'agriculture]. Франц. пат. 1073302, 23.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 949 (франц.)]

В первой стадии процесса пропускают CO_2 через р-р, содержащий KCl, в присутствии р-ра первичного или вторичного амина или смеси каких-либо аминов в условиях, позволяющих получить осадок $KHCO_3$, который затем отделяют и переводят в K_2CO_3 любым из известных методов. Во второй стадии маточные р-ры, остающиеся после отделения $KHCO_3$, обрабатывают щелочью, напр., известью для регенерации и повторного использования амина. Э. М.

19750 П. Способ добычи солей калия из морской воды и водных рассолов. Бернер, Килланд (Process for the recovery of potassium from sea water and saline aqueous solutions. Berner Endre Qvie, Kielland Jacob) [A/S Norduco]. Пат. США 2659656, 17.11.53

Способ отличается тем, что к исходному р-ру добавляют водорастворимую соль несимметрич. вторичного ароматич. нитроамина высокой степени нитрации, отделяют труднорастворимую К-соль последнего и разлагают ее к-той, регенерируя нитроамин. В качестве нитроамина применяют следующие дифениламины: 2,4,6,2′,4′,6′-гексанитро-3-галогендифениламин, 2,4,6,3′,6′-пентанитродифениламин; 2,4,2′,4′,6′-пентанитродифениламин, а также алкил-, галоген-, алкокси- и карбоксизамещ. пентанитродифениламины. К. Г.

19751 П. Улучшенный способ обогащения руды калийных солей. Джэксон (Procédé perfectionné pour l'enrichissement des minerals de potasse. Jackson Richard I.) [International Mineral and Chemical Corp.]. Франц. пат. 1033749, 8.04.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 25, 5603 (нем.)]

Кашица, состоящая из размельченной руды и насыщ. р-ра сильвина, подвергается процессу флотации со смесью, состоящей из NaCl и летучих в-в (напр. гликоля и воды) и алкилцеллюлозы или ее алкилдериватов. Получается концентрат сильвина в форме объемистой, шламообразной массы. З. М.

19752 П. Флотация отходов переработки калийных солей. Мёттиг (Verfahren zur Schwimmaufbereitung von Rückstandsalzen der Kalisalz-Aufbereitung. Möttig Herbert) [Wintershall A.-G., und Klöckner-Humboldt-Deutz A.-G.]. Пат. ФРГ 911841, 20.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 43, 9833 (нем.)]

Отходы переработки калийных солей (кизерит и галит) перед флотацией измельчают до зерен величиной 0,1—0,5 *мм* (лучше в молотковой мельнице, через которую проходит струя щелочи) и перерабатывают в свежем состоянии; в качестве одного или совокупности флотореагентов используют сульфонат, жирных спиртов или сульфонат жирных к-т. З. Л.

19753 П. Способ производства сернистого натрия из сульфата натрия (Procédé pour la production de sulfure de sodium à partir de sulfate de sodium) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1057660,

XUM

10.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 957 (франц.)]

Использованный Na_2SO_4, содержащий Na-соль органич. к-ты (тартрат, формиат, оксалат) в кол-ве 1—5% от веса Na_2SO_4, восстанавливают газами при т-ре 600—800°. Э. М.

19754 П. Производство тиосульфата натрия (Production d'hyposulfite de sodium. Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Франц. пат.1054043, 8.02.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 957 (франц.)]

Бисульфит Na восстанавливают в водн. р-ре амальгамой Na, содержащей Na значительно меньше 0,1%. Э. М.

19755 П. Метафосфат натрия или его полимер. Савада (Sodium metaphosphate or its polymer. Sawada Teruo) [Takeda Pharmaceutical Industries Co.]. Япон. пат. 1261, 26.03.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 5, 2997 (англ.)]

Смесь из 106 *кг* Na_2CO_3 и 230 *кг* 85%-ной H_3PO_4 нагревают в электропечи при пропускании переменного тока через 2 электрода. Расплавленную массу оставляют на ночь, причем образуется порошок $NaPO_3$, который вновь нагревается током в течение 30 мин. при 800°. Затем продукт удаляют из печи и быстро охлаждают; получают 91%-ный стеклообразный $(NaPO_3)_6$. И. Л.

19756 П. Способ получения динатрийфосфата. Руди (Verfahren zur Herstellung von Dinatriumphosphat. Rudy Hermann) [Joh. A. Benckiser G. m. b. H., Chemische Fabrik]. Пат. ФРГ 894102, 22·10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 14, 3090 (нем.)]

В водн. р-р или суспензию Na_3PO_4 вводится под повышенным давлением CO или другие газообразные или парообразные ангидриды (напр., SO_2, NO). Выделившийся Na_2HPO_4 отделяется от р-ра, содержащего формиат, нитрат или сульфит щел. металла. При работе с ангидридами сильно диссоциирующих к-т можно обойтись без давления. И. Л.

19757 П. Способ получения материала, содержащего полифосфаты натрия. Блазер, Вельдес (Process for producing a material containing sodium polyphosphates. Blaser Bruno, Weldes Friedrich) [Henkel und Cie G. m. b. H.]. Пат. США 2668147, 2.02.54

Раствор, содержащий смесь NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 и Na_2SO_4 в кол-ве, достаточном для получения в конечном продукте 10—30% (по весу) Na_2SO_4, концентрируют и после выпаривания при т-ре выше 100° получают сухой порошок; при нагревании последнего при т-ре 270—850° происходит превращение фосфатов в полифосфаты. И. Л.

19758 П. Производство солей аммония (Manufacture of ammonium salts) [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.]. Англ. пат. 718675, 17.11.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 5, 3487 (англ.)]

$(NH_4)_2SO_4$ и $(NH_4)_2S_2O_3$ получают из содержащей H_2S аммиачной воды коксовых и аналогичных з-дов; для чего через нее пропускают воздух мелкими пузырьками при повышенной т-ре и давл. 20—30 *ат*. Вертикальный противоточный реактор окружен рубашкой для поддержания постоянной т-ры при экзотермич. р-ции. Можно применять батарею из нескольких реакторов. Чтобы р-ция началась, через рубашку пропускают пар, а затем, после начала р-ции, охлаждающую среду. В качестве переносчика кислорода к аммиачной воде можно добавлять катализаторы, напр. соли Cu, Co, Ni или активированный уголь. Избыток NH_3 регенерируют дистилляцией. Активированный уголь регенерируют фильтрованием. Пример: 240 *л* аммиачной воды, содержащей (в *г/л*): NH_3 18, H_2S 110, CO_2 69, подают в систему в кол-ве, соответствующем скорости образования 26,4 *кг/час* H_2S. Через нижний выход пористой керамиковой трубы подают 83—84 *мл/час* воздуха при нормальной т-ре и давлении. После начала р-ции поддерживают т-ру 150—160° и давл. 25 *ат* Полученная жидкость содержит S в виде тиосульфата. При подаче аммиачной воды в кол-ве 70 *л/час* и воздуха 57—58 *мл/час* полученная жидкость при тех же т-ре и давлении содержит S в виде сульфата. В обоих случаях выход практически 100%. Г. Р.

19759 П. Способ производства полисульфидов. Толенд (Procédé de fabrication de polysulfures. Toland William G., Jr) [California Research Corp.]. Франц. пат. 1072998, 17.09.54 [Chimie et industrie 1955, **73**, № 6, 1189 (франц.)]

Водный р-р сульфида совместно с сульфатом нагревают до т-ры >288° под давлением, достаточным для того, чтобы часть воды оставалась жидкой. Пример: $(NH_4)_2SO_4$, H_2S и воду нагревают при 327° в течение ~15 мин. под давл. ~210 *ат*. Для получения продукта с малым содержанием невосстановленного сульфата H_2S берется в избытке к стехиометрич. кол-ву. Э. М.

19760 П. Аппарат для приготовления растворов гипохлорита. Карр (Apparatus for mixing hypochlorite solutions. Carr Ralph L.) [Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2639981, 26.05.53

Аппарат представляет собой вертикальный цилиндрич. бак, в который жидкость подается через трубку с отверстиями, радиально проложенную по плоскому днищу. Отверстия в трубке, удаленные от центра бака (ближе к вертикальной стенке), расположены под наклоном в сторону центра днища бака, остальные отверстия направлены вниз. Такое устройство создает вращательное движение содержимого сосуда при подаче жидкости. Бак снабжен двумя выпускными штуцерами, один расположен в стенке у дна, другой — несколько выше. Ж. К.

19761 П. Очистка перекиси водорода. Янг (Purification of hydrogen peroxide. Young James H.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2676923, 27.04.54

Примеси ионов тяжелых металлов удаляют из водн. р-ров H_2O_2 с конц-ией ⩾25% обработкой катионнообменными смолами (КС), содержащими сульфогруппы в ароматич. ядре. КС промывают водн. р-ром сильной минер. к-ты до тех пор, пока проба на содержание в них Fe не даст величину, на много меньшую 30 ч. на 1000 000 ч. Р-р H_2O_2 обрабатывают КС при pH 0—3,6, пока содержание Fe в КС не превысит указанной величины. Содержание Fe в КС определяют обработкой их в течение 10 мин. двойным весовым кол-вом (относительно КС) 10%-ной H_2SO_4. В. У.

19762 П. Способ получения сульфита кальция из отработанных и дымовых газов. Грисбах, Хёман (Verfahren zur Gewinnung von Calciumsulfit aus Ab- und Rauchgasen. Griessbach Robert, Höhmann Heinrich) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 7483, 3.06.54

Содержащаяся в отработанных дымовых газах SO_2 поглощается р-ром сульфита или бисульфита щел. металла или NH_4 и выделяется затем в виде труднорастворимого $CaSO_3 \cdot 2H_2O$ (**I**). Осаждение **I** проводится вне абсорбционного цикла добавлением тонкоизмельченного $CaCO_3$ (50 вес. ч. известняка +20 вес. ч. воды в виде пульпы) при 40—70° и усиленном перемешивании, продолжающемся по окончании добавления $CaCO_3$ еще 20—30 мин. Выделяющийся при р-ции $2NaHSO_3 + CaCO_3 + H_2O = Na_2SO_3 + CaSO_3 \cdot 2H_2O + CO_2$ газ способствует разрыхлению частиц $CaCO_3$ и предупреждает окисление сульфита и бисульфита. Целесообразно работать с абсорбентом, содержащим 3 (и больше) моля щелочи или NH_4 на 100 молей воды, и при регенерации р-ра добавлять такое кол-во

$CaCO_3$, чтобы 20—50% всего SO_2 осталось в виде бисульфита и pH фильтрата было бы ниже 6,8; в этом случае фильтрат не содержит Ca-ионов. Осадок I содержит мало гипса (1,7%) и может быть переработан действием HNO_3 в $Ca(NO_2)_3$ и SO_2 (газ). Г. Р.

19763 П. Способ получения цианамида кальция. (Procédé de preparation de la cyanamide de calcium) [American Cyanamid Co.]. Швейц.пат.289068, 16.06.53 [Chimia, 1953, **7**, № 10, 244 (франц.)]

Смесь тонкоизмельченных CaC_2 и плавикового шпата нагревают в атмосфере N_2. Я. К.

19764 П. Производство цианамида кальция (Production of calcium cyanamide) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 688188, 25.02.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 15, 3315 (нем.)]

CaC_2 размалывают, прибавляют ~2% хлоридов щел. или щел.-зем. металлов (или CaF_2) и азотируют в псевдоожиженном слое или нескольких последовательных слоях посредством N_2, не содержащего O_2 и CO_2. Для создания т-ры р-ции используют Al-порошок или нагревание электрич. током. В. Ш.

19765 П. Способ получения моноаминотрифторида бора. Сова (Method of producing monoammino boron trifluoride. Sowa Frank J.) Пат. США 2667403, 26.01.54

BF_3 приводится во взаимодействие с достаточным кол-вом NH_4OH в водной среде при т-ре р-ра ниже ~50°. Полученный продукт отделяется. И. Л.

19766 П. Очистка растворов сульфата алюминия. Тауненд, Траут (Purification of aluminum sulfate liquors. Townend Robert V., Trout Horace Q.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2665969, 12.01.54

Удаление калия из р-ров сульфата алюминия осуществляется обработкой р-ра гидратированным основным Na-Fe-сульфатом. И. Л.

19767 П. Способ получения глинозема. Дитрих (Verfahren zur Gewinnung von Tonerde. Diettrich Otto) [Klöckner-Humboldt-Deutz A.-G.]. Пат. ФРГ 915311, 19.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2046 (нем.)]

При получении Al_2O_3 по способу, указанному в пат. ФРГ (РЖХим, 1955, 26968), сырье, содержащее Al_2O_3, смешивается с мелкозернистыми добавками, содержащими CaO, напр. с золой бурого угля. Перед подачей в шахтную печь смесь брикетируется. Г. Р.

19768 П. Получение чистой гидроокиси алюминия с особенно низким насыпным весом. Иостен (Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumhydroxyd besonders niedrigen Schüttgewichts. Josten Friedrich). [Rheinpreussen Akt.-Ges. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 909934, 26.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 190 (нем.)]

Алкоголят Al приводят во взаимодействие с водой при т-ре $<10°$ или со льдом. А. М.

19769 П. Получение хлористых соединений кремния. Стедман (Production of silicon chlorides. Stedman D. F.) [National Research Council]. Англ. пат. 712279, 21.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 3, i391 (англ.)]

Si_2Cl_6 и его высшие гомологи получают с хорошими выходами обработкой хлором Si или FeSi (Si 70—90%) при 140—200° в присутствии катализатора, содержащего хлориды NH_4, Na, K, Li, Mg, Ca или Ba. В. У.

19770 П. Золи кремнезема, модифицированные аминами. Хорнинг, Шей (Amine-modified silica sols. Horning Samuel C., Shay Charles W.) [E. I. du Pont Nemours and Co.]. Канад. пат. 506964, 2.11.54

Патентуются водн. золи SiO_2, содержащие (в кол-ве 0,05—2,2 моля на 100 г SiO_2) водорастворимые алифатич. амины или аминоспирты, в которых углеродные цепи содержат $\leqslant 6$ атомов C (напр., морфолин.) В. Ш.

19771 П. Способ очистки четыреххлористого титана (Process for the purification of titanium tetrachloride) [Titan Co., Inc.]. Англ. пат. 690470, 22.04.53 [Abridgms Specific. of Invents, group 111, 198 (англ.)]

Сырой $TiCl_4$, загрязненный главным образом V и кремнеземом, очищают дистилляцией в присутствии небольшого кол-ва, напр. 0,02—3 вес.%, J или NaJ, KJ, Cu_2J_2, MgJ_2, CaJ_2, AlJ_3 или смеси этих в-в. Г. Р.

19772 П. Получение фтортитанатов и фторцирконатов щелочного металла. Кавецкий (Production of alkali metal fluotitanates and fluozirconates. Kawecki Henry C.), [Kawecki Chemical Co.]. Пат. США 2653855, 29.08.53

Тщательно смешивают фторсиликат щел. металла, окисное соединение Ti или Zr, окисное соединение щел. металла, способное к термич. разложению окиси; нагревают смесь до плавления, расплав охлаждают до затвердевания; твердый продукт измельчают и подвергают выщелачиванию в кислой среде, после чего извлекают растворенные фтортитанат или фторцирконат щел. металла. А. Ч.

19773 П. Усовершенствованный способ выделения фосфора из содержащей его газовой смеси. Уэйд (Procédé perfectionné de séparation du phosphore a partir d'un mélange gazeux en contenant. Wade William W.) [Monsanto Chemical Co.]. Франц. пат. 1072282, 10.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 6, 1189 (франц.)]

Для выделения P из горячей газовой смеси, содержащей свободный P, окислы P, HF и SiF_4, осуществляют постоянный контакт смеси с аммиачным р-ром; газообразные продукты отделяют от сконденсировавшегося P, суспензии и р-ра. К р-ру добавляют NH_4OH, чтобы поддержать pH в пределах 5—7. Обработанный таким образом р-р непрерывно возвращают в цикл. Э. М.

19774 П. Способ получения черного фосфора. Кребс (Verfahren zur Herstellung von schwarzem Phosphor. Krebs Heinz) Пат. ФРГ 885841, 10.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2249 (нем.)]

Получение черного P из других его аллотропных модификаций состоит в нагревании до 250—600° исходной модификации в присутствии одного или нескольких катализаторов и без доступа O_2. В качестве катализаторов пригодны: металлы или их соединения, растворимые в P (хотя бы в виде следов), напр. щел. металлы, щел. фосфиды, или особенно Hg, водородсодержащие соединения, такие как PH_3, NH_3 или H_2O, амины, особенно третичные алифатич. амины; черный P. И. Л.

19775 П. Получение шестифтористого селена. Банкс (Production of selenium hexafluoride. Banks A. A.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 713119, 4.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 3, i391 (англ.)]

F_2 приводится во взаимодействие с Se при 250—350° в сосуде из меди или мягкой стали. SeF_4, присутствующий в отходящих газах, конденсируют и возвращают в р-цию, а оставшийся газ промывают 4—6%-ным водн. р-ром KOH и получают чистый SeF_6 (степень превращения 92%). М. К.

19776 П. Процесс приготовления окиси вольфрама из спеченной массы, содержащей карбид вольфрама. Эйвери (Process of preparing tungstic oxide from sintered masses containing tungsten carbide. Avery Howard S.) [American Brake Shoe Co.]. Пат. США 2704240, 15.03.55

Массу нагревают при т-ре 705—1095° в окислительной среде, причем она разрыхляется и образует легко рассыпающийся в порошок материал, содержащий

XUM

окись вольфрама и примеси металлов. Материал обрабатывают минеральной к-той для удаления металлич. примесей. В. К.

19777 П. **Очистка уранилнитрата.** **Берридж, Муни** (Purification of uranyl nitrate. Burrage Leslie J., Mooney Olive D.) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Канад. пат. 504844, 3.08.54

Окисел U, содержащий примеси V-соединений, растворяют в горячей HNO_3, делают р-р слабо кислым и упаривают, чтобы после охлаждения выкристаллизовалось $\sim ^2/_3$ уранилнитрата (I). Маточный р-р после отделения кристаллов I обрабатывают H_2O_2 при т-ре $<25°$, причем выпадает перекись U. Затем обработкой горячей HNO_3 переводят U в р-р, оставляя небольшую порцию перекиси нерастворенной. Из полученного р-ра выкристаллизовывают I, а маточный р-р, в случае непрерывного процесса, соединяют с р-ром I, подлежащим осаждению H_2O_2. В. Ш.

19778 П. **Усовершенствование производства двуокиси хлора.** **Дол** (Perfectionnement à la fabrication dy bioxyde de chlore. Dole Francis H.) [Soc. d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéris Electriques d'Ugine]. Франц. пат. 1054039, 8.02.54 [Chimie et industrie, 1954, 71, № 5, 958 (франц.)]

Патентуется способ непрерывного производства ClO_2 высокого качества из хлоратов щел. металлов и NO_2 в присутствии HNO_3 конц. 5—10 *моль/л*. Конц-ию хлората в водн. реакционной смеси поддерживают в течение всей р-ции между 0,1 и 0,7 *моль/л*. Э. М.

19779 П. **Способ рекуперации иода из подсодержащих водно-гликолевых растворов.** **Фоссан, Веттерхольм** (Sätt att ur jodhaltig glykolvattenlösning återvinna jod. Fossan K. R., Wetterholm G. A.) [Nitroglycerin A.B]. Швед. пат. 148557, 25.01.55

Предложен способ рекуперации J_2 из смесей, полученных при произ-ве гликоля окислением этилена J_2 в водн. фазе, отличающийся тем, что реакционную смесь обрабатывают окислителем с более высоким окислительно-восстановительным потенциалом, чем для р-ции $2J^- = J_2 + 2E$ (где $E = 0{,}54$ *в*), при этом выпадает элементарный J_2; затем гидролизом превращают не выпавшие соединения J_2 в осаждающиеся и повторяют окисление. К. Г.

19780 П. **Способ получения чистой окиси железа** (Procédé pour l'obtention d'oxyde ferrique artificiel pur) [Travaux Industriels Paul Guil et Co. Soc. à R. L.]. Франц. пат. 1072744, 15.09.54 [Chimie et industrie, 1955, 73, № 6, 1189 (франц.)]

Раствор технич. закисной соли Fe окисляют в кислой среде таким образом, чтобы при этом осаждался $Fe(OH_3)$ без добавления щелочи. В качестве окислителя используют хлораты, нитросоединения, персоли и т. п. Э. М.

19781 П. **Выделение никеля из смеси, содержащей растворимые соединения никеля и кобальта.** **Шауфельбергер, Дашер** (The separation of nickel from a mixture containing soluble compounds of nickel and cobalt. Schaufelberger Felix A., Dasher John O.) [Chemical Construction Corp.]. Пат. США 2711958, 28.06.55

Отделение Ni от Co из смеси, содержащей растворимые соединения этих металлов, производится следующим образом: в р-р солей Ni и Co при отношении Ni : Co меньшем 1 : 1 добавляют р-р $(NH_4)_2CO_3$ и NH_3 в таком кол-ве, чтобы осаждался не Ni, а только Co в виде $CoCO_3$. Часть Co при этом остается в р-ре, причем отношение Ni : Co будет 1,5—2,5. Конц-ия аммонийной соли доводится до 0,5 моля на 1 моль растворенных солей Ni и Co. Затем в р-р пропускается при повышенном давлении и т-ре 121° восстанавливающий газ, не содержащий серы, при этом осаждается металлич. порошкообразный Ni, который отделяют, а р-р снова подвергают описанным операциям. Д. Т.

19782 П. **Метод отделения кобальта в виде карбоната из никель-кобальтовых смесей.** **Шауфельбергер** (Method of separating cobalt as carbonates from nickel-cobalt mixtures. Schaufelberger Felix A.) [Chemical Construction Corp.]. Пат. США 711957, 28.06.55

Выделение $CoCO_3$, свободного от Ni, из водн. р-ров сульфатов и карбонатов этих металлов производится следующим образом: в р-р с конц-ией карбонатов 100 *г/л* и сульфатов 135 *г/л* вводится р-р NH_3 и $(NH_4)_2CO_3$ в таком кол-ве, чтобы не происходило выделения Ni и Co в виде сульфата, а осаждался лишь $CoCO_3$. После отделения осадка конц-ия NH_3 и $(NH_4)_2CO_3$ в оставшемся р-ре составляет 1—4 и 2—4 *м/л*. Р-р нагревают до 140°, при этом осаждается оставшийся Co, который отфильтровывают и получают р-р солей Ni без следов Co. Д. Т.

См. также: 18595, 18817, 20265, 20867

УДОБРЕНИЯ

19783. **Очередные задачи в области минеральных удобрений.** **Малин К. М.**, Ж. прикл. химии, 1954, 27, № 3, 229—236

Обзор достижений пром-сти минер. удобрений СССР, н.-и. и опытных работ по интенсификации и рационализации произ-ва, разработке новых процессов, получению новых видов удобрений и уточнению их ассортимента, а также перспектив развития пром-сти удобрений. Е. Б.

19784. **Гранулирование удобрений.** — (Fertilizer granulation.—), J. Agric. and Food Chem., 1955, 3, № 2, 97—98 (англ.)

Применяют несколько способов гранулирования: к смеси твердых материалов добавляют воду или жидкие удобрения и перемешивают в смесителе до агломерации частиц в гранулы, которые сушат во вращающихся сушилках или используют для сушки теплоту р-ции аммонизации, или других процессов. При другом способе первоначальный гранулированный материал многократно пропускается через пульпу со смешанными удобрениями. В каждом цикле частица покрывается новым слоем и ее размеры увеличиваются. Е. Б.

19785. **Аммиачная вода как азотное удобрение.** **Гурский, Стобецкий** (Woda amoniakalna jako nawóz azotowy. Gòrski M., Stobiecki T.), Przem. chem., 1955, 11, № 8, 417—421 (польск.)

Описаны результаты опытов по применению 25%-ной аммиачной воды в качестве удобрения под зерновые культуры, сахарную и кормовую свеклу и картофель. Установлено, что аммиачная вода по своей эффективности не уступает NH_4NO_3 и $(NH_4)_2SO_4$. А. И.

19786. **Исследование фосфорных удобрений в СССР.** **Кинчеш** (Foszfátmütrágyakutatás és kapcsolata az iparral a Szovjetunioban. Kincses Gyula), Magyar kémik. lapja, 1955, 10, № 8, 233—238 (венг.)

19787. **Фосфатный шлам как потенциальное минеральное сырье.** **Тайлер, Уаггаман** (Phosphatic slime a potential mineral asset. Tyler Paul M., Waggaman Wm. H.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 5, 1049—1056 (англ.)

Рассматриваются проблемы использования фосфатного шламма как удобрения и минер. сырья для промсти и намечаются пути дальнейшего решения этой проблемы. Н. А.

19788. Незвисский фосфорит как местное удобрение. Колобова М. Л., Лазурский А. В., Земледелие, 1955, № 5, 78—80

Опыты по использованию в качестве удобрения незвисского фосфорита. З. М.

19789. Достижения в производстве суперфосфата и пути его дальнейшего развития. Цырлин Д. Л., Ж. прикл. химии, 1955, **28,** № 10, 1025—1036

Приведены: преимущества непрерывного метода произ-ва и достигнутое улучшение качества суперфосфата; схема произ-ва и аппаратура, применяемая в СССР, а также методы интенсификации процесса; полунепрерывный метод произ-ва (непрерывное смешение реагентов при периодич. работе камеры); гранулирование суперфосфата; пути развития суперфосфатной пром-сти СССР. Е. Б.

19790. К использованию некоторых отечественных сырьевых резервов в качестве источника калия и калийных удобрений. Лытынский (W sprawie zużytkowania pewnych surowców krajowych jako źródła potasu i nawozów potasowych. Lityński T.), Postępy nauk i rolniczej, 1955, **2,** № 2, 33—37 (польск.; рез. русс., англ.)

Рассматриваются источники калийного сырья в Польше, которые могли бы заменить естественные калийные соли. Обращается внимание на необходимость исследований глауконитовых песков и мергелей, филиповецких туфов, а также пыли электрофильтров цементных з-дов. Последняя является особенно ценной, так как содержит K в форме, хорошо усвояемой растениями. С. Ю.

19791. Экономия серной кислоты при производстве удобрений. Андр (Saving sulphuric acid in fertiliser manufacture. Andres Louis E.), Chem. Prod., 1955, **18,** № 8, 309—311 (англ.)

Произ-во комплексных удобрений, содержащих N, фосфорную к-ту и K, без применения H_2SO_4 состоит в разложении фосфатного сырья HNO_3 с последующим переводом гигроскопич $Ca(NO_3)_2$ в $CaCO_3$ действием NH_3 и CO_2 в присутствии $MgSO_4$ как стабилизатора, предотвращающего переход $CaHPO_4$ в $Ca_3(PO_4)_2$ при повышении величины pH. Н. А.

19792. Смешанное удобрение и легкая магнезия из рапы морской воды. Сешадри, Гупта (Mixed fertilizer and light magnesia from sea bitterns. Seshadri K., Gupta J.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **B13,** № 3, 204—210 (англ.)

Рапу морской воды уд. в. 1,32 (после кристаллизации NaCl), содержащую $MgSO_4$, $MgCl_2$ и немного NaCl и KCl, обрабатывали одновременно NH_3 и CO_2 при 50° последовательно в 3 реакторах для получения осадка $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$. Осадок после каждого реактора отфильтровывали и промывали водой для удаления NH_4-солей; фильтрат и промывные воды подавали в следующий реактор. При введении 2-го молярного избытка $(NH_4)_2CO_3$ извлечение Mg достигало 90—95%. После сушки выход чистого белого $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ с насыпным весом 180 *г/л* составлял 0,32 *кг/л* рапы. При прокаливании этого продукта при 600—700° получали легкую магнезию с насыпным весом 80 *г/л*. Фильтрат перемешивали с гипсом 4—5 час. при 50—60°, отфильтровывали осадок $CaCO_3$, а из р-ра после выпарки и кристаллизации получали удобрение $[NH_4Cl + (NH_4)_2SO_3 + KCl]$, содержащее N 21—22%, K_2O 3%. Выход 0,7 *кг/л* рапы. Е. Б.

19793. Реакции между солями микроэлементов и носителями N- P- K в удобрениях. Никитин, Реней (Reactions between trace element salts and N — P — K carriers in fertilizers. Nikitin A. A., Rainey Josephine W.), Commerc. Fertilizer, 1953, **86,** № 2, 28—30, 32—34 (англ.)

Изучено влияние различных факторов (pH, солей Fe и т. п.) на процесс сорбции микроэлементов смешанными N- P- K удобрениями. Наличие солей Fe облегчает обратное выделение микроэлементов. Сохранение микроэлементов в удобрении сильно зависит от степени его аммонизации и порядка введения микроэлементов. В. М.

19794. Применение стекла в качестве удобрения. Нестле (Glas als Düngemittel. Nestle Karl Theodor), Glastechn. Ber., 1955, **28,** № 5, 194—197 (нем.)

Приведено содержание микроэлементов (М) в пяти стеклах различного состава, и даны примерные составы исходных стекол. Растворимость стекол должна быть 0,3—2,0%. Стекло выдерживается в течение 3,5 час. в расплавленном состоянии, после чего гранулируется в воде; после сушки во вращающихся барабанах производится размол и просев фритты для получения зерен размером ~3,2 *мм*. Перед употреблением фритта тщательно промывается для удаления частиц стеклянной пыли. В США считают, что 50 *кг* фритты на 1 *га* покрывают многолетнюю потребность в М. М могут быть введены в почву с магматич. горными породами (гранит, гнейс, базальт, лава) даже в тех случаях, когда содержание этих элементов <0—2%. Приведена 1 таблица. С. И.

19795. Местные удобрения. Накаидзе И. (ადგილობრივი სასუქები. ნაკაიძე ი.), თბილისი, სახელგამი, 1955, 194 გ., 4 მან. 50 კაპ. Тбилиси, Госиздат ГрузССР, 1955, 194 стр., 4 р. 50 к.) (груз.)

19796 П. Получение фосфорно-азотных удобрений (Procédé de fabrication d'engrais phosphoazotés) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint.-Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1040923, 20.10.53 [Chem. Zbl. 1955, **126,** № 8, 1824—1825 (нем.)]

Для нейтрализации кислой пульпы, полученной обработкой природного фосфата HNO_3 или смесью минеральных к-т, после удаления $Ca(NO_3)_2$ или добавления H_3PO_4 нагнетаются одновременно NH_3 и воздух. При этом т-ра поддерживается ниже точки кипения. Таким образом исключается образование трудноусвояемой P_2O_5 и достигается более низкое содержание воды в пульпе. Н. О.

19797 П. Фосфатные соединения, применимые как удобрения и как корм для скота. Бюрсо, Анселль, Сен-Шаман (Product phosphaté utilisable comme engrais ou comme aliment du bétail et son procédé de fabrication. Bursaux Jacques, Ancelle Henri, Saint-Chamant Henri de). Франц. пат. 1045198, 24.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125,** № 45, 10329 (нем.)]

В присутствии водяного пара обжигают пасту, полученную из смеси природного фосфата, NaCl или KCl (или обеих солей), небольшого кол-ва угля и H_3PO_4, в течение 1—2 час. при 600—800°, затем в течение небольшого промежутка времени при 1000—1200°. Пример; пасту из смеси (в*кг*): марокканского фосфорита 100, NaCl 37 и H_3PO_4 (содержащей 42% P_2O_5) 63 разравнивают, сушат и обжигают сначала при 750—800°, затем при 1150°. Получают удобрение, содержащее 43% P_2O_5, из которых 42% растворимо в лимоннокислом аммонии. Е. З.

19798 П. Метод и установка для получения фосфорных удобрений. Констан (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Phosphatdüngemitteln. Constant Antime) [Soc. An. des Ma-

nufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Ghauny & Girey]. Пат. ФРГ 891397, 28.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 12, 2696 (нем.)]

При обработке природных фосфатов с помощью HNO_3 (одной или в смеси с H_2SO_4 или другими к-тами) тонкодиспергированная фосфатная мука осаждается в струе к-ты, движущейся в смесителе. Подача фосфатов в смеситель регулируется так, что в зоне входа к-ты кол-во подаваемого фосфата в среднем невелико, а в зоне выхода — значительно больше. Потери N и выделение окислов азота исключены. И. Л.

19799 П. Способ получения фосфорных удобрений путем термического разложения природных фосфатов с добавкой сульфата магния. Шель (Verfahren zur Herstellung von Phosphatdüngemitteln durch thermischen Aufschluß von Rohphosphaten unter Zusatz von Magnesiumsulfat. Scheel Kurt) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 926008, 4.04.55

К смеси природного фосфата с $MgSO_4$ (на 1 моль P_2O_5 2,5—3 моля $MgSO_4$) добавляют H_2SO_4 (5—25 ч. на 100 ч. фосфата) и нагревают смесь 30—60 мин. в нейтр. или окислительной атмосфере при 1000—1100°, чтобы SO_3 в значительном кол-ве не отщеплялся. Образующуюся тестообразную или вязко-жидкую массу быстро охлаждают на холодильных вальцах. H_2SO_4 можно заменить частично или полностью Na_2SO_4, особенно при большом содержании SiO_2 в фосфате. Перед получением тестообразной массы для максим. удаления F можно проводить предварительное спекание (1—3 часа) при т-ре $<1000°$ в присутствии газов, содержащих водяной пар. Е. Б.

19800 П. Способ производства агломерированных фосфорных удобрений. Ямагути (Procédé de fabrication d'engrais phosphatés agglomérés. Yamaguchi Taro). Франц. пат. 1055062, 16.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 674—675 (нем.)]

Смесь природного фосфата, 0,5—4% соли щел. металла (NaCl, Na_2SO_4), 0,5—4% углеродсодержащего в-ва (пылевидного кокса) и SiO_2 нагревают в присутствии водяного пара при 1200—1400°. Образующуюся массу охлаждают водой, сушат и измельчают. Е. З.

19801 П. Процесс переработки кальциевого фосфата в удобрение (Procédé pour la transformation de la craie phosphatée en engrais) [Krebsa and Cie]. Франц. пат. 1044052, 13.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 49, 11280 (нем.)]

Для уменьшения пенообразования и содержания влаги при разложении богатого $CaCO_3$ природного фосфата 50%-ной HNO_3 к фосфату добавляют торф, содержащий $\leqslant 60\%$ воды. Пример: 50 *кг* сырого фосфата, содержащего (в %): $Ca_3(PO_4)_2$ 20 и $CaCO_3$ 48, после измельчения в смеси с 200 *л* торфа, содержащего 40% воды, обрабатывают 71 *кг* 45%-ной HNO_3. По истечении 24 час. образуется порошкообразный сухой продукт, содержащий (в %): водорастворимой P_2O_5 2,0 и N 4,7, из которых 4 находятся в виде $Ca(NO_3)_2$, и 0,7 в виде органич. азотсодержащего соединения. Е. З.

19802 П. Способ получения цитратнорастворимых фосфорных удобрений из фосфатов алюминия. Шель (Verfahren zur Herstellung von ammoncitratlöslichen Phosphatdüngemitteln aus Tonerdephosphaten) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 897414, 19.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 12, 2696 (нем.)]

Естественные или искусств. глиноземные фосфаты нагреваются в смеси с соединениями Mg, особенно с кизеритом, 20 мин. до ~1000—1150°, после чего смесь быстро охлаждается водой или на вальцах с водяным охлаждением или шаровых мельницах и т. п. Таким образом стабилизируется новая модификация Mg-фосфатов, существующая лишь при высоких т-рах, обладающая хорошей растворимостью в лимоннокислом аммонии. И. Л.

19803 П. Усовершенствование процессов гранулирования удобрений путем использования алюмокальциевых фосфатов. Гардинье (Perfectionnements aux procédés de granulation des engrais par utilisation des phosphates alumino-calciques. Gardinier Lucien). Франц. пат. 1044523, 18.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 49, 11280 (нем.)]

Порошкообразные органич. или минер. фосфорные удобрения, в частности алюмокальциевый фосфат, перерабатывают в гранулы с помощью H_2SO_4 и H_2O; сначала получают густую пульпу. Экзотермич. р-ция между H_2SO_4 и $Ca_3(PO_4)_2$, протекающая при т-ре $>100°$, сопровождается испарением H_2O. После этого пульпа подвергается дальнейшей обработке и сушке. Пример: перемешивают 85 ч. алюмокальциевого фосфата, содержащего 35% общей P_2O_5, и 25% цитратнорастворимой P_2O_5, 15 H_2SO_4 (уд. в. 1,84) и 15 H_2O. Содержание P_2O_5, растворимой в лимоннокислом аммонии, возрастает в продукте с 71,5 до 100% (по отношению к общему содержанию P_2O_5). Е. З.

19804 П. Способ получения сложных удобрений. Фольмер (Verfahren zur Herstellung von Mehrstoffdüngemitteln. Vollmer Wilhelm) [Gewerkschaft Victor]. Пат. ФРГ 927876, 20.05.55

Для получения сложного удобрения с соотношением $N : P_2O_5 = 1 : 1$ природный фосфат разлагают HNO_3, часть полученной массы ($^1/_5$) нейтрализуют газообразным NH_3 до образования $Ca_3(PO_4)_2$, добавляя одновременно $(NH_4)_2SO_4$ для р-ции с $Ca(NO_3)_2$, выщелачивают из пульпы образовавшийся NH_4NO_3, отфильтровывают или центрифугируют р-р, а осадок присоединяют к основной массе, которую снова обрабатывают аммиаком и серной к-той или сульфатом аммония (образуется $CaHPO_4$), а затем смешивают с солями калия. Е. Б.

19805 П. Метод получения смешанных удобрений. Рейнер, Хадсон (Verfahren zur Herstellung von Mischdüngern. Reyner John Wilfred Richard, Hudson John Herbert) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. ФРГ 882381, 9.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 12, 2696—2697 (нем.)]

Смешиваются одна или несколько солей NH_4 и соединения, содержащие основные в-ва (до 3% свободной извести, напр. $CaCO_3$) или в-ва, выделяющие NH_3 из солей аммония. Влажность составных частей удобрения не должна превышать 1—5% (лучше, если они совершенно сухие). Смесь обрабатывается 0,5—10 вес. ч. кислой буферной соли, напр., $NH_4H_2PO_4$, KH_2PO_4, NaH_2PO_4 или $CaH_4(PO_4)_2$, насыщ. р-р которой при 0° имеет pH $\leqslant 5$. Продукт перерабатывается в частицы, которые полностью проходят через сито с величиной отверстий 0,15 *мм*. Таким же образом могут быть обработаны кислые соли органич. к-т. Природные фосфаты и $(NH_4)_2SO_4$ берутся в весовых отношениях от 40 : 60 до 60 : 40 (расчет фосфатов производится на 33%-ное содержание P_2O_5) или же смешиваются в весовом отношении $N : P_2O_5$ в пределах от 1 : 2 до 2 : 1, причем смесь перерабатывается с 0,5—10 вес. ч. $NH_4H_2PO_4$ или 1—2 вес. ч. суперфосфата. В качестве фосфатных компонентов могут быть применены основные шлаки, природные или синтетич. силикофосфаты Ca или щел. металла. Потери N из NH_3 и повреждения удобрением прорастающих всходов исключены. Удобрение выдерживает длительное хранение. И. Л.

19806 П. Способ производства стойкого сложного удобрения (Process for the manufacture of a stable complex fertilizer) [Soc. An. Potasse et Engrais Chimiques]. Англ. пат. 699398, 4.11.53 [Abridgs Specific. Invent., group 1, 271 (англ.)]

Удобрение, содержащее $CaHPO_4$ и NH_4NO_3, получают разложением природного фосфата HNO_3 к-той и обрабатывают полученную массу сначала аммиаком до pH 3, затем аммиаком и H_2SO_4 до pH 5 и, наконец, одним аммиаком до полного исчезновения водорастворимой P_2O_5. При добавлении аммиака т-ру поддерживают в пределах 90—100°. Полученную пульпу (можно с добавкой калийных солей) сушат и гранулируют. Пример: 4180 *кг* марокканского фосфорита (34% P_2O_5) обрабатывают 7500 *кг* 52%-ной HNO_3 и пропускают последовательно через 7 смесителей; в первый и седьмой дают NH_3 (газ), в остальные —NH_3 и H_2SO_4; продукт содержит: N аммиачного и нитратного по 8,25%, P_2O_5 14% (все в не растворимой в воде форме). Е. Б.

19807 П. Способ получения тройных удобрений, очень мало гигроскопичных и хорошо растворимых в лимоннокислом аммонии. Гийе, Клюзель (Procédé pour l'obtention d'engrais ternaires très peu hygroscopiques à haute solubilité dans le citrate d'ammoniaque. Guillet Robert, Cluzel Jean) [Office National Industriel de L'Azote]. Франц. пат. 1072668, 15.09.54 [Ind. chim., 1955, **42**, № 453, 122 (франц.)]

Природный фосфат растворяют в HNO_3, отделяют выпавшие кристаллы $Ca(NO_3)_2$, добавляют $(NH_4)_2SO_4$ в кол-ве, достаточном для того, чтобы осадить оставшийся в р-ре Ca, и нейтрализуют аммиаком. Э. М.

19808 П. Способ производства гранулированных удобрений, содержащих гумус, из шламов после декантации (Procédé de fabrication, à partir des boues de décantation, d'engrais granulés contenant de l'humus) [Chemische Werke Albert]. Франц. пат. 1047452, 15.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 42, 9611 (нем.)]

Шлам с влажностью 20—30% после добавления компоста смешивают с водн. р-ром или эмульсией органич. или неорганич. связующего, напр. ортосиликата натрия; полученную смесь при гранулировании смешивают с порошком удобрения, песком, порошком извести, древесными опилками. Напр., шлам из отстойников с влажностью 20% и содержанием (в %): органич. в-в 60, N 2, H_3PO_4 1, K 0,2, смачивают 0,2%-ным р-ром ортосиликата натрия уд. в. 1,35—1,38 (разб. водой в соотношении 1 : 1), и при гранулировании добавляют еще 2% порошка извести. Е. Б.

19809 П. Способ получения удобрения обработкой торфа щелочными веществами. Диц, Новотный (Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels durch Alkalisierung von Torf. Dietz Rudolf, Novotny Adolf). Австр. пат. 180941, 25.01.55 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 5, 3456 (англ.)]

Торф частично нейтрализуют или подщелачивают, смешивая его в соотношении 1 : 1 со шламом (отходом произ-ва $Na_2B_4O_7$ или H_3BO_3), содержащим (в %): $Na_2B_4O_7$ — 16—23, H_2O — 40—60 CaO 1—5 и небольшие кол-ва Fe, Al и Mg, и имеющим pH ~9,5). Смесь применяют в качестве удобрения; рекомендуется добавлять другие удобрения и (или) микроэлементы. Е. Б.

См. также: 18986, 18987

ПЕСТИЦИДЫ

19810. Химическая и биологическая борьба с вредителями и болезнями фруктовых деревьев в СССР. Ленский (Walka chemiczna i biologiczna ze szkodnikami i chorobami drzew owocowych w ZSSR. Lęski R.), Postępy nauk rolniczych., 1955, **2**, № 1, 106—127 (польск.)

Описаны применяемые в СССР аппаратура и хим. средства, их действие на заболевания фруктовых деревьев и на насекомых-вредителей, а также достижения советских ученых в биологич. методах охраны садоводства. С. Я.

19811. Научные основы борьбы с болезнями и вредителями плодовых деревьев. Закопал (Vědecké základy boje proti chorobám a škůdcům ovocných stromů. Zakopal Jaroslav), Za socialist. zeměd., 1954, 496—508 (чеш.)

Дана характеристика различных методов борьбы с болезнями и вредителями садов (хим., агротехнич., биологич., физ. и пр.), из которых наиболее важен химический. Подробно описан комплекс защитных мер, начиная с осеннего сбора и компостирования опавших листьев и обрезывания веток и кончая предосенним уходом; большое место в нем занимает опрыскивание деревьев различными хим. препаратами. Так, ранней весной деревья опрыскивают садовым карболинеумом с добавкой 1—2% органич. красителя (против перезимовывающих вредителей), в период развития листьев и бутонов — динолом и бордосской смесью (против монилиоза и твердой плесени), перед распусканием цветов — динолом, полибаритом, известково-серным отваром (против различных насекомых и плесеней), после завязывания плодов — никотиновыми препаратами (против тлей, бактериоза плодов, различных вредителей) и т. д. Все принимаемые меры должны соответствовать конкретным условиям каждой местности: на сырых участках большую опасность представляет плесень, на близких к лесу — вредители-насекомые. З. Б.

19812. Организация исследований в области борьбы с насекомыми. Борка (Organizzazione delle ricerche nel campo degli antiparassitari. Borca Pietro), Gazz. chim. ital., 1954, **84**, № 12, 1235—1253 (итал.)

Доклад на VII Международном конгрессе в Женеве (30 мая — 5 июня 1954 г.), посвященный организации исследований в области инсектицидов обществом «Монтекатини» по произ-ву хим. продуктов. Л. Я.

19813. Инсектициды для хлопчатника. Халлер (Cotton insecticides. Haller H. L.), Agric. Chemicals, 1955, **10**, № 4, 44, 46, 125 (англ.)

Обзор. История, настоящее и будущее инсектицидов, особенно хлорированных углеводородов. К. Б.

19814. Получение новых инсектицидов — хлортена и гексатена. Молчанов А. В., Безобразов Ю. Н., В сб.: Орган. инсектофунгициды, М., Госхимиздат, 1955, 147—153

При глубоком фотохим. хлорировании борнилхлорида (I) или гидрохлорированного скипидара (II) в р-ре CCl_4 получается хлортен (III) — сложная смесь высокохлорированных терпенов (IV) с содержанием хлора 60—72%. III высокотоксичен против многих вредных насекомых, в том числе и растительноядных клещей. При фотохим. хлорировании I или II в бензольном р-ре получается гексатен (V) — смесь IV и изомеров ГХЦ Г. V более активен, чем III. Л. В.

19815. Водорастворимый системный инсектицид — метилсульфат 0,0-диэтил-S-2-этилмеркаптоэтилтиофосфата. Фукуто, Меткаф, Марч, Максон (A water soluble systemic insecticide 0,0-diethyl S-2-ethylmercaptoethyl phosphorothiolate methosulfate. Fukuto T. R., Metcalf R. L., March R. B., Maxon M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3670—3671 (англ.)

Метилсульфат тиолового изомера 0,0-диэтил-S-2-этилмеркаптоэтилтиофосфата (I) был получен нагреванием на кипящей бане в течение часа эквимолекулярных кол-в 0,0-диэтил-S-2-этилмеркаптоэтилтиофосфата (т. кип. 106—108°/0,3 *мм*; n_D^{26} 1,4926) и

ХИМ

свеже перегнанного диметилсульфата. I — тяжелая вязкая жидкость, очищен растворением в $CHCl_3$ и осаждением 10-кратным кол-вом эфира. В р-ре $CHCl_3$ имеет резкие полосы поглощения для P=O и P—O—C при 1250 и 1015 $см^{-1}$ соответственно и слабую — для $P—O—CH_2CH_3$ при 1160 $см^{-1}$. Образование сульфосолей увеличивает антихолинэстеразную активность соединения в 100 раз. I хорошо растворим в воде и показывает высокую системную активность на хлопчатнике. LD_{50} при контактном действии I для комнатной мухи, трипса и личинки комара, соответственно, 0,4% 0,01% и 0,001%. При интраперитониальном введении для мышей LD_{50} 1—5 *мг/кг*. С. И.

19816. Новые препараты для борьбы с нематодами. Соколова Е. М., Покровский Е. А., В сб.: Орган. инсектофунгициды. М., Госхимиздат, 1955, 110—118

Взаимодействием р-ров аминов, сероуглерода и щелочи и последующей обработкой полученных солей дитиокарбаминовой к-ты галлоидными соединениями получены соответствующие эфиры общей ф-лы $R_2NC(=S)SR'$ (I), где R= CH_3, C_2H_5; R'=C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11} (изо), CH_2CO_2H, CH_2CONH_2, $CH_2CO_2C_2H_5$, $CH_2CO_2C_3H_7$, $CH_2CO_2C_4H_9$, $CH_2CO_2C_4H_9$ (изо), $CH_2CO_2C_5H_{11}$ (изо). Испытания против нематод (галловой, картофельной, свекловичной, пшеничной и хризантемной) показали, что при внесении в почву 80—150 *г/м²* 20%-ного препарата наиболее активны I, где при R — CH_3, R' — CH_3, C_2H_5 и C_3H_7 и при R — C_2H_5, R' — C_3H_7. В-ва безвредны для растений. М. Г.

19817. О термическом разложении некоторых эфиров тиофосфорной кислоты. Баканова З. М., Ломакина В. И., Мандельбаум Я. А., Мельников Н. Н., В сб.: Орган. инсектофунгициды. М., Госхимиздат, 1955, 82—88

Изучены продукты и кинетика термич. разложения этилдихлортиофосфата (I), диэтилхлортиофосфата (II), триэтилтиофосфата (III) и диэтил-4-нитрофенилтиофосфата (IV). В продуктах разложения найдены: I — этилдихлордитиофосфат, диэтилхлордитиофосфат, фосфорная к-та, хлористый этил (V), этилен (VI); II—V, VI, триэтилтритиофосфат, смесь фосфорных к-т; IV — CO_2, вода, меркаптан. Кинетика разложения изучалась в стеклянной ампуле, соединенной шлифом с ртутным манометром. Навеска в-ва помещалась в ампулу, которую нагревали в термостате и через определенные промежутки времени отмечали давление. Приведены кривые разложения. Установить порядок р-ции разложения не представляется возможным из-за образования сложной смеси продуктов. М. Г.

19818. Фотоокисление как фактор фитоцидности минеральных масел. Фотоокисление минеральных масел под действием солнечного света. Свенцицкий Е. П., Покровский Е. А., Мандельбаум Я. А., В сб.: Орган. инсектофунгициды. М., Госхимиздат, 1955, 119—146

Изучено фотоокисление минерально-масляных продуктов кислородом воздуха под действием солнечного света в тонкостенных стеклянных сосудах на водн. поверхности и без воды. Без воды образуется значительно меньше кислых продуктов. Процесс фотоокисления принципиально отличается от термич. окисления. Все свободные карбоновые к-ты, образующиеся при фотоокислении, опасны для зеленых растений. Особенно фитоцидны твердые высокомолекулярные оксикислоты. Даны объяснение причин различной фитоцидности групп углеводородов, составляющих минер. масло, и теоретич. обоснование для изыскания новых путей устранения фитоцидности минер масел. М. Г.

19819. Величина частиц инсектицидных суспензий и их контактная токсичность. V. Влияние физических свойств соединений из группы ДДТ на токсичность. Мак-Интош (Particle size of insecticidal suspensions and their contact toxicity. V. Effect of physical properties on toxicity of compounds in the DDT group. McIntosh A. H.), Ann. Appl. Biol., 1955, 43, № 2, 161—181 (англ.)

Найдена зависимость быстроты токсич. действия ДДТ, ДФДТ, метоксихлора (I), ТДЭ, 1,1-*бис*-(*п*-этилфенил)-2,2-дихлорэтана (II), 1,1-*бис*-(*п*-*н*-бутоксифенил)- (III), -(*п*-метилфенил)- (IV), -(*п*-этоксифенил)- (V), -(*п*-бромфенил)-2,2,2-трихлорэтана (VI) и 1,1-*бис*-(*п*-хлорфенил)-2-нитропропана (VII) на *Oryzaephilus surinamensis* L. от скоростей кристаллизации их суспензии и растворения их кристаллов в восковом слое кутикулы насекомого. Кристаллизация и растворение изучались in vitro. Исходя из полученных таким способом данных и беря за основу отношение токсичностей колл. и кристаллич. суспензии (К : К), автор разделяет все соединения на две группы: 1-ая — I, II, IV, V (кристаллы двух видов 44 μ и 131 μ), ДДТ и ТДЭ (кристаллы 7 × 7 μ); 2-ая — ТДЭ (кристаллы 27 × 24 μ) и VI; ДФДТ и VII составляют исключения. Во 2-й группе помещены соединения, которые медленно и кристаллизуются и растворяются. К : К у них значительно больше, чем в 1-й группе. К : К становится меньше при увеличении т-ры (так как при увеличении т-ры скорость кристаллизации замедляется, а скорость растворения увеличивается). Автор полагает, что для 1-й группы скорость растворения более важна, чем сама растворимость. Часть IV см. Ann. Appl. Biol., 1951, 38, 881. Е. Г.

19820. Химические исследования растительных инсектицидов. Часть XI. Корни *Mundulea suberosa* Benth. Нараяна, Рангасвами (Chemical examination of plant insecticides. Part XI. Roots of *Mundulea suberosa* Benth. Narayana C. S., Rangaswami S.), Indian J. Pharmacy, 1954, 16, № 8, 171—173 (англ.)

Корни *Mundulea suberosa* Benth. экстрагировали $CHCl_3$ и CH_3OH и делили на фракции, как описано в ч. X (РЖХим, 1955, 55659). Из нейтр. смолистой части хлороформного экстракта после хроматографии на окиси алюминия получено кристаллич. в-во, идентичное в-ву, выделенному ранее из семян *Mundulea* (т. пл. 180—181°, бесцветные прямоугольные призмы). Все выделенные при экстракции фракции токсичны для пресноводных рыб *Haplochilus panchax*. К. Ш.-Ш.

19821. Применение метода меченых атомов к изучению характера действия двух фосфорорганических инсектицидов. Гар К. А., Мандельбаум Я. А., Мельников Н. Н., Швецова-Шиловская К. Д., Чернецова В. И., В сб.: Орган. инсектофунгициды. М., Госхимиздат, 1955, 68—74

Изучено с помощью радиоактивного изотопа фосфора P^{32} проникновение в тело клопа-черепашки (*Eurygaster integriceps* Put) двух фосфорорганич. инсектицидов: диэтил-4-нитрофенилтиофосфата (препарат НИУИФ-100) (I) и этил-4,4'-динитрофенилтиофосфата (II). Взрослые клопы опыливались дустами, содержащими 1% I или II, меченных P^{32}. Перед определением P^{32} поверхность тела черепашек была отмыта разб. спиртом, проточной водой и 96%-ным спиртом до отсутствия излучения в промывном спирте. Живые, больные и мертвые клопы, с учетом их полового состава, проверялись на содержание инсектицидов. Имеется прямая зависимость между кол-вом P^{32}, обнаруженным в теле черепашки, и степенью отравления; самцы менее устойчивы к действию инсектицидов (они погибали от $^3/_4$ дозы I, вызывавшей гибель самок); II менее токсичен, чем I. Изучено проникновение I в растения. Растения поливались эмульсиями различных конц-ий. Был поставлен также опыт по проникновению I в листья растений при опыливании их 1%-ным дустом.

Установлено, что I не относится к числу инсектицидов, действующих на вредителей через растения, ввиду частичного гидролиза I в растениях. Степень гидролиза зависит от т-ры и освещения. Для определения кол-ва P^{32}, проникшего в растения, применялась методика измерения в вырезках из листьев. И. М.

19822. Изучение механизма действия инсектицидов. VII. Активность нервных клеток как фактор развития симптомов действия ДДТ на таракана. Я м а с а к и, И с и и (殺虫劑の作用機構に關する研究. 第7報. ゴキブリの DDT 中毒症狀と神經機能. 山崎輝男, 石井敏夫), 防虫科學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control, 1954, **19**, № 1, 1—14 (япон.; резюме англ.)

Для установления механизма действия ДДТ (I) на таракана *Periplaneta americana* L. электрофизиологически изучали активность чувствительного нерва ноги с помощью осциллографа с усилителем. У нормального необработанного таракана частота самопроизвольных импульсов очень низка, в среднем 1,37 имп/сек при 17° и 0,74 имп./сек при 29°. При низких т-рах (17°) у таракана, обработанного I, частота самопроизвольных колебаний нервной ткани 8,6 имп/сек; при более высокой (29°) — 2,98 имп/сек. Увеличение повторной возбуждаемости при отравлении I может быть наиболее важным фактором для понижения самопроизвольной активности нервной ткани. I действует исключительно как нервный яд. Первичным симптомом отравления I является увеличение повторной возбуждаемости нервной ткани, вторичным — конвульсии. Паралич и смерть насекомого наступают от поражения нервной системы. Часть VI см. РЖХим, 1955, 19242. М. Г.

19823. Изучение механизма действия инсектицидов. VIII. Влияние температуры на чувствительность нервов тараканов к ДДТ. Я м а с а к и, И с и и (殺虫劑の作用機構に關する研究 (第 8 報) ゴキブリ神經の DDT 感受性に及ぼす溫度の影響. 山崎輝男, 石井敏夫), 防蟲科學, Ботю кагаку, Scient Insect Control, 1954, **19**, № 2, 39—46 (япон)

Изучено действие ДДТ на тараканов при введении им суспензии препарата в р-ре Рингера в конц-иях $1{,}7 \cdot 10^{-8}$ *M* и $1{,}7 \cdot 10^{-7}$ *M* и при т-рах 16 и 30°. Нервная система у тараканов более чувствительна к ДДТ при низких т-рах, чем при высоких. Ю. Б.

19824. Изучение синергистов инсектицидов. 11. Взаимодействие эгонола с пиретрином в эмульсиях. 12. Взаимодействие эгонола с ротеноном в эмульсиях. 13. Взаимодействие хинокинона с пиретрином в эмульсиях. М а ц у б а р а (農藥の共力劑に關する研究 (第11 報) 乳劑に於けるピレトリンに對するエゴノールの共力効果に就て (第 12 報). 乳劑に於けるロテノンに對するエゴノールの共力効果に就て. (第13報). 乳劑に於けるピレトリンに對するヒノキニンの共力効果に就て. 松原弘道), 防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control., 1953, **18**, № 1, 10—15; 15—17; 17—19 (япон.; резюме англ.)

Часть 11. Изучено синергич. действие эгонола (I) на пиретрины (II) в сравнении с пиперонилбутоксидом (III) в ксилольных эмульсиях, содержащих 0,5% II и 4% I или III. Испытания проведены на личинках домашнего комара *Culex pipiens* L. var. *pallens* Coqui при различных т-рах. I и III обладают синергич. действием на II. «Степени синергизма», полученные из LD_{50}, вычисленных из кривых «доза — смертность» при 16,5; 20 и 30° для I 1,26; 1,85; 1,76; III 1,81; 2,33; 2,97 соответственно. Токсичность эмульсий, как с I и III, так и без них падает с повышением т-ры. Кроме того, изменяется степень синергизма и т. п. При биологич. испытаниях следует обращать особое внимание на т-ру опыта.

Часть 12. Синергич. действие I (в виде концентрата) и 8% III на 1%-ную ксилольную эмульсию ротенона (IV) изучалось на личинках *C. pipiens* при 25°. I и III обладают синергич. действием на IV. При сравнении относительной эффективности по LD_{50} из кривой «доза—смертность» по методу пробитов установлено, что синергич. действие II составляет 0,469 от III.

Часть 13. Изучено также синергич. действие хинокинина (V) с II в ксилольных эмульсиях, содержащих 0,5% II и 4,0% V или III на личинках *C. pipiens* при 20°. V и III обладают синергич. действием для II. Синергич. действие V составляет 0,650 III и 0,760 действия эгонола. Часть X см. Ботю кагаку, 1952, **17**, 148—153. К. Ш.-Ш.

19825. Изучение синергистов инсектицидов. 14. О синергическом действии эгонола на аллетрин. М а ц у б а р а (農藥の共力劑に關する研究. 第14 報. アレスリンに對するエゴノールの共力効果に就て. 松原弘道), 防虫科學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control, 1954, **19**, № 1, 15—19 (япон.; резюме англ.)

Испытание эмульсий, содержащих 0,5% или 0,25% аллетрина (I) и эгонол (II) (в виде концентрата или кристаллич. продукта) или пиперонилбутоксид (III) в конц-иях 4% и 2% соответственно, на личинках комара *Culex pipiens* L. *var pallens* Cogui., показало, что степень синергизма II в виде концентрата при т-ре 23° была 1,03, а для III 1,69. При 25° степень синергизма кристаллич. II 1,40 и III 1,84. Степень синергизма II с I ниже таковой с пиретринами; и вообще комбинации I с синергистами обладают меньшим синергизмом, чем соответствующие комбинации с пиретринами. Ю. Ф.

19826. Изучение синергистов инсектицидов. 15. Синергическое действие на пиретрины дигидрокониферилового спирта и родственных соединений. М а ц у б а р а (農藥の共力劑に關する研究 (第 15 報) Dihydroconiferyl alcohol及び關連化合物の合成並 にピレトリンに對する共力効果について. 松原弘道), 防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect. Control., 1954, **19**, № 2, 47—57 (япон.; резюме англ.)

Для выяснения соотношения между хим. строением и синергич. действием синтезирован дигидроконифериловый спирт (I), γ-(*м*-метоксифенил)-пропиловый спирт (II) и γ-(*n*-оксифенил)-пропиловый спирт (III), восстановлением этилатом натрия соответствующих эфиров или амидов β-фенилпропионовой к-ты. Изучено синергич. действие I, II, III, γ-фенилпропилового спирта (IV), гваякола (V), анизола (VI) и фенола (VII) на препараты пиретринов (дусты, эмульсии). Наблюдали паралич мух под действием дустов и смертность личинок комаров при действии эмульсий. Степень синергич. действия I, V, VI и VII в два раза выше, чем эгонола при испытании дустов на паралич мух. Для II, III и IV синергич. действия не обнаружено. Таким образом, присутствие ω-окси-*n*-пропиловой боковой цепи в бензольном ядре играет отрицательную роль в синергич. действии на паралич. мух. Для всех соединений, за исключением III, не обнаружено синергич. действия на пиретрины при испытаниях на смертность личинок комаров. В дальнейшем, при изучении синергич. действия, нужно разграничивать паралилизующее действие от смертности. С. Н.

19827. Изучение синергистов инсектицидов. 16. О колориметрическом определении эгонола. Приложение. М а ц у б а р а (農藥の共力劑に關する研究. 第16報) エゴノール比色定量法. 補遺. 松原弘道), 防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control, 1954, **19**, № 2, 58—61 (япон.; резюме англ.)

Малахитовый зеленый (I) и неомыляемые в-ва (II) из масла зерен эго обладают сравнительно низкой степенью поглощения ($\lambda_{макс}$ для I 620,5 *mμ*, II 380 *mμ*) при максим. поглощении ацетата норэгонолонидина (486 *mμ*), красящего в-ва, образованного из эгонола.

Таким образом, длина волны для спектрофотометрического определения I равна 486 *мμ*. В. Г.

19828. Изучение химического строения и инсектицидной активности. VI. Синтез производных 1,1-дифенилциклопропана. Хамада, Окамото (化學構造と殺虫力に關する研究. 第 6 報. 1,1 diphenylcyclopropane 誘導體の合成. 浜田昌之. 岡本晶), 防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control, 1953, 18, № 2, 70—75 (япон; резюме англ.)

Изучена зависимость между строением и инсектицидной активностью в ряду ДДТ. Получен ряд 1,1-дифенилциклопропановых производных, содержащих заместитель в фенильном ядре, при действии на 1,1-дифенилэтилены этилдиазоацетата либо диазометана. При прибавлении бензофенона и его *n*, *n'*-дизамещенных к эфирному р-ру CH_3MgJ образуются дифенилметилкарбинолы, которые дегидратируют в 1,1-дифенилэтилены (I). К I при нагревании в присутствии порошка меди прикапывают этилдиазоацетат, медь отфильтровывают и продукт перегоняют. Полученные этиловые эфиры 2,2-дифенилциклопропан-1-карбоновой к-ты гидролизуют KOH в р-ре CH_3OH, полученные свободные к-ты перекристаллизовывают из CCl_4 или петр. эф. Эфирный р-р диазометана прибавляют к I. Полученный р-р выдерживают при комнатной т-ре ~2 недель, удаляют эфир и выделяют кристаллич. 5,5-дифенилпиразолины (II), которые разлагают при нагревании до 150° до 1,1-дифенилциклопропана. В-ва перекристаллизовывают из CH_3OH или C_2H_5OH. Ни одно из полученных соединений не равно по токсичности ДДТ (получены соединения с заместителями H, Cl, Br, CH_3O). Из полученных соединений в литературе не описаны: этиловый эфир 2,2-(*n*-хлорфенил)-циклопропанкарбоновой-1 к-ты (т. кип. 205—208°) 5 *мм*; 2,2-ди-R-фенилциклопропан-1-карбоновые к-ты (даны R и т-ра плавления): Cl, 170,5—171°; Br, 195—195,5°; CH_3O, 132—132,5°. II (даны заместитель и т-ра плавления): H, 64,5—65,5°; Cl, 90,5—91,5°; Br, 101,5—102°, а также 1,1-диметоксидифенилциклопропан, т. пл. 132,5—133°. К. Ш.- Ш.

19829. Изучение химического строения и инсектицидной активности. VII. Синтезы 1,2-дифенилциклопропана и 1,2-*бис*-(*n*-хлорфенил)-циклопропана. Хамада, Судзуки (化學構造と殺虫力に關する研究. 第 7 報. 1,2-diphenylcyclopropane 及び 1,2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane の合成. 浜田昌之, 鈴木務), 防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control, 1954, 19, № 2, 76—80 (япон.; резюме англ.)

1,2-*бис*-(*n*-хлорфенил)-циклопропан (I) не активен на комнатных мухах, но активен против моли. 1,2-дифенилциклопропан (II) получают следующим способом: взаимодействием коричного альдегида с эфирным р-ром бромистого фенилмагния готовят 1,3-дифенилаллиловый спирт, который встряхиванием с лед. CH_3COOH, содержащей HBr, превращают в бромистый 1,3-дифенилаллил, дающий с HBr 1,3-дифенил-1,3-дибромпропан (III). Кипячением III с Zn-пылью в этиловом спирте получают II, т. кип. 160—162°/13 *мм*. I (т. пл. 83—83,5°) готовят аналогичным способом из *n*-хлоркоричного альдегида, полученного конденсацией *n*-хлорбензальдегида и ацетальдегида. I и II не обесцвечивают р-ры $KMnO_4$ и Br_2 при комнатной т-ре. Присутствие циклопропанового кольца подтверждается ИК-спектром поглощения. Оба соединения неактивны или почти неактивны против некоторых насекомых. К. Б.

19830. Изучение химического строения и инсектицидной активности. VIII. Инфракрасные спектры поглощения дифенилциклопропанов. Хамада (化學構造と殺虫力に關する研究. 第 8 報. Diphenylcyclopropane 類の赤外吸收スペクトル. 浜田昌之), 防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control, 1954, 19, № 4, 135—138 (япон.; резюме англ.)

Для подтверждения присутствия циклопропанового кольца измерен ИК-спектр семи 1,1- и 1,2-дифенилциклопропанов с призмой из NaCl (I). Для исследования вибрациональных адсорбционных линий CH 3,2—3,5 μ призма из I не подходит из-за малой разрешающей способности. Даны заместители в циклопропане, длина волны, степень интенсивности линий: 1,1-дифенил, 9,77, средне-сильная (СС), 10,72,1,1-*бис*-(*n*-хлорфенил), 9,88 СС, 10,90, ср.-сл.; 1,1-*бис*-(*n*-бромфенил), 9,91, с., 10,88, ср.; 2,2-*бис*-(*n*-хлорфенил)-1-карбоновая к-та, 9,9, с., 11,10 ср.; 2 2-*бис*-(*n*-бромфенил)-1-карбоновая к-та, 9,94, СС, 10,60 ср. или 11,30. сл.; 1,2-дифенил, 9,72, СС. 11, 06 СС; 1,2-*бис*-(*n*-хлорфенил), 9,88, СС, 11,10, ср. Все соединения показывают С или СС поглощение между 9,7 и 10,0 μ, что говорит о присутствии циклопропанового кольца, которому, вероятно, принадлежат линии ~9,9 и 11,0 μ. Исследование спектра ~11,0 μ показало, что поглощение в этой области менее сильное и резкое, чем у 9,7 и 10,0 μ. К. Ш.-Ш.

19831. Метаболизм меченного C^{14} ДДТ в черном таракане. Роббинс, Дам (Absorption and excretion, distribution, and metabolism of carbon-14-labeled DDT by the american cockroach. Robbins William E., Dahm Paul A.), J. Agric. and Food Chem., 1955, 3, № 6, 500—508 (англ.)

Изучены поглощение, выделение, распределение в тканях и метаболизм *n*, *n'*-ДДТ, меченного C^{14} в цикле (I) и в $>C^{14}H—CCl_3$-группе (II), а также распределение и выделение меченого в цикле ДДЭ (III) в самках *Periplaneta americana* (L.). При поверхностном нанесении 40 γ ДДТ на 1 таракана за 24 часа поглощалось ~50%, а через 6 дней >95%. Распределение в тканях самки *P. americana* I и II, I плюс синергист пиперонилциклонен (IV) и III определялось через 72 часа после обработки сублетальными дозами. Наибольшее кол-во радиоактивности содержалось в передней кишке, задней кишке с малпигиевыми сосудами, в жире. В виде $C^{14}O_2$ при дыхании насекомых выделялось <1% I. В течение 24 дней 75% ДДТ, нанесенного на поверхность насекомого, выделялось с калом. IV при комбинировании с ДДТ подавлял и поглощение, и выделение ДДТ или продуктов его метаболизма. Основная часть продуктов метаболизма в кале насекомых, обработанных I, не может быть отнесена ни к ДДТ, ни к ДДА. Хроматографирование на бумаге кала насекомых, обработанных I и II, показало, что к ДДТ, ДДЭ или ДДА относится <10% радиоактивности. При использовании I и II вместе ~80% радиоактивности в кале относится к одному или большему числу метаболитов, которые содержат дифенил-2-этановую часть исходной молекулы. Биологич. испытания на комнатных мухах продуктов метаболизма показали их низкую токсичность и пониженную способность проникать сквозь кутикулу в сравнении с ДДТ. Ю. Ф.

19832. Испытание гексахлорана как средства против личинок щелкунов (проволочных червей). Гар К. А., Беззуб К. Е., В сб.: Орган. инсектофунгициды. М., Госхимиздат, 1955, 154—167

Сравнительные испытания гексахлорана (I) и ДДТ как почвенных инсектицидов против личинок щелкунов показали, что I обладает высокой эффективностью, а ДДТ не пригоден для этой цели. Установлено, что хорошие результаты при наименьшем расходе препарата достигаются при внесении препарата в лунку. Более полный эффект и многолетнее действие обеспечиваются сплошным внесением I в почву в кол-ве 10—20 *кг/га* для суглинистой, 10 *кг/га* для супесчаной и ~25 *кг/га* для черноземной и перегнойной почв. Сплошное внесение I в суглинистую почву в смеси с фосфоритной мукой при норме 20 *кг/га* полностью

XUM

защищает с.-х. культуры от повреждений проволочником около 4 лет, при этом происходит повышение урожайности зерновых и клевера в первые три года после обработки. Внесение **I** в почву отражается на вкусе картофеля, выращиваемого на обработанной почве, в связи с чем рекомендуется культивировать картофель на обработанной суглинистой почве не ранее, чем через 3 года (при 10 *кг/га*), и 4—5 лет (при 20 *кг/га*) после обработки. Л. В.

19833. Изучение нескольких патентованных препаратов гексахлорциклогексана. Анантханараянан, Нагараджа-Рао (Studies on a few proprietary preparations of benzene hexachloride (BHC). Ananthanarayanan K. P., Nagaraja Rao K. R.), Madras Agric. J., 1955, **42**, № 7, 267—270 (англ.)

Биологическим и аналитич. изучением препаратов «гаммексан», «гексамар» и «гексидол» установлена очень незначительная разница в их качестве. К. Б.

19834. Выживание и размножение рисовых долгоносиков и ячменной моли на зерне ячменя и пшеницы, которое получено от растений, обработанных ГХЦГ в течение периода от колошения до созревания. Исикура, Одзаки (出穗，成熟期に BHC 剤を撒布した作物から収穫された麥類に於けるコクゾウムシ及びバクガの生存並びに蕃殖について．石倉秀次，尾崎幸三郎），防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control., 1953, **18**, № 3, 93—99 (япон.; резюме англ.)

Зерно голозерного ячменя и пшеницы, собранное с полевых участков, четырехкратно обработанных в период от колошения до созревания суспензиями (0,1; 0,05 и 0,025% γ-изомера; 80 л/га) или дустами (3,14; 2,16 и 1,4% γ изомера; 3 кг/га) ГХЦГ, при внесении в него спустя месяц после уборки урожая малых рисовых долгоносиков *Sitophils sasakii* Tak. вызывает их гибель. На обработанных вариантах значительно снижается кол-во вновь отродившихся долгоносиков. Естественное заражение зерна в хранилищах рисовым долгоносиком *S. oryzae* L. и ячменной молью *Sitotroga cerealella* Ol. на обработанных вариантах было ниже, чем на необработанных, при этом суспензии были эффективнее дустов. Е. Г.

19835. Защита шерсти от моли при помощи ДДТ. Уэтернберн (Mothproofing wool with DDt. Weatherburn A. S.), Text. J. Australia, 1955, 29, № 12, 1472—1474, 1476, 1509, 1510 (англ.) См. РЖХим, 1955, 46422.

19836. Октаметилтетраамид пирофосфорной кислоты в качестве внутрирастительного инсектицида. Покровский Е. А., Митрофанов П. И. В сб.: Орган. инсектофунгициды. М., Госхимиздат, 1955, 75—81

Приведены результаты токсикологич. изучения системного инсектицида «октаметил» (**I**). После поливки зараженных тлей растений 0,05—0,2%-ным р-ром **I** растение остается токсичным 18 суток; в течение суток погибает 100% посаженных на растение насекомых. Как контактный инсектицид мало токсичен. Фумигационными свойствами не обладает. Не ожигают растения конц-ии 0,2—0,5%. Продолжительность интоксикации растения до 6 недель. **I** перемещается по растению от опрыснутых частей в неопрыснутые. Всходы, полученные от семян фасоли, замачивавшиеся в течение суток в 2%-ном р-ре **I**, оказались токсичными для личинок мучнистого червеца в течение 20 дней. Эффективности препарата при опрыскивании примерно в 5 раз выше, чем при поливке. **I** сохраняет токсичность при смешении с бордосской жидкостью, не токсичен для энтомофагов, быстро проникает в растение и сохраняет все свои свойства при хранении в закрытой таре в течение 3 лет. М. Г.

19837. Препарат НИУИФ-100 для борьбы с амбарными вредителями. Попов П. В., Украинец Н. С. В сб.: Орган. инсектофунгициды. М., Госхимиздат, 1955, 20—29

Препарат НИУИФ-100 эффективен против основных вредителей запасов зерна. Опрыскивание 0,005—0,007%-ными эмульсиями (35 *мл/м²*) в лабор. условиях вызывает 100%-ную гибель жуков амбарного долгоносика. Жуки амбарного и рисового долгоносиков, гороховой зерновки и малого мучнистого хрущака одинаково чувствительны к НИУИФ-100, мучные клещи более устойчивы. НИУИФ-100 не действует на яйца клещей. При обработке зернохранилищ достаточную токсичность показала 0,008%-ная эмульсия НИУИФ-100. М. Г.

19838. Инсектицидность метафоса. Попов П. В. В сб.: Орган. инсектофунгициды. М., Госхимиздат, 1955, 30—43

Подробно изучена контактная инсектицидная активность метафоса (**I**) на рисовом долгоносике, личинках большого мучного хрущака, дубовой филлоксере, серой и зеленой яблонных тлях, бобовой и полынной тлях и растительноядных клещах, а также овицидная активность препарата. Действие **I** и НИУИФ-100 на насекомых аналогично, причем **I** в 1—1,5 раза менее токсичен; **I** обладает и системным действием против серой яблонной тли, смородиновой тли, паутинных клещей, сиреневой моли и двухцветной свекловичной мухи. **I** применяется в виде 0,05—0,1% эмульсий. В рабочих конц-иях не ожигает растений. М. Г.

19839. Системные свойства диэтил-S-2-(этилмеркаптоэтил)-тиофосфата (деметон-S) в связи с загрязнением нектара. Томас, Глинн-Джонс (The systemic properties of diethyl-S-2-(ethylthioethyl) phosphorothiolate (demeton-S) with reference to the contamination of nectar. Thomas W. D. E., Glynne Jones G. D.), Ann. Appl. Biol., 1955, **43**, № 2, 182—191 (англ.)

Изучена судьба меченного P^{32} диэтил-S-2-(этилмеркаптоэтил)-тиофосфата (деметон-S) (**I**) в растениях: белой горчице, огуречнике лекарственном и вике полевой. В нектаре цветов, раскрывшихся через несколько дней после обработки их 0,22%-ной эмульсией **I**, не обнаружено неизмененного **I**, а лишь продукты его распада. Наибольшее кол-во радиоактивности в пересчете на **I** было равно 2,7 *мг/кг*. Изучение поведения **I** в листьях и молодом приросте подтвердило наблюдения, что **I** в растениях быстро превращается в два промежуточных продукта, которые растворимы в хлороформе и могут быть разделены методом противоточного распределения в системе бензол — вода. Ю. Ф.

19840. Действие малатиона на мух, устойчивых и чувствительных к ДДТ. Марьяни (Comportamento di mosche DDT-sensibili e DDT-resistenti di fronte al malathon. Mariani M.), Boll. Soc. ital. biol. sperim., 1953, **29**, № 9—11, 1774—1776 (итал.)

Испытано действие малатиона (**I**): 1) на мух, чувствительных к ДДТ; 2) на мух, устойчивых к ДДТ; 3) на смешанную группу мух, отловленную в природных условиях и выдержанную до 15 поколения в лаборатории без воздействия инсектицидов (эта группа мух относительно чувствительна к ДДТ). В контакте с **I** (1,5%-ной водн. р-р в кол-ве 0,8 *г/м²*) смертность (в %): в 1-й и 3-й группах мух 0, во 2-й группе 31, через 24 часа в 1-й группе 20, во 2-й группе 94 и в 3-й 51. Таким образом, механизм действия **I** и ДДТ различен. Установлен синергизм **I** с γ-ГХЦГ: смесь их в 10 раз активнее, чем каждый в отдельности, при действии на устойчивых мух. Это также подтверждает, что **I** и хлорсодержащие инсектициды имеют разный

механизм действия: возможно, они действуют на различные энзиматич. системы насекомых. Л. Я.

19841. **Фторангидриды алифатических сульфокислот как фумиганты. Мельников Н. Н., Швецова-Шиловская К., Д.** В сб.: Орган. инсектофунгициды. М., Госхимиздат, 1955, 101—102

Изучены и предложены в качестве фумигантов метан- и этансульфофториды. Разработан способ получения наиболее активного метансульфофторида. М. Г.

19842. **Фумигационные свойства метансульфофторида. Попов П. В., Украинец Н. В.,** Сб.: Орган. инсектофунгициды. М., Госхимиздат, 1955, 103—109

Приведены результаты опытов применения метансульфофторида (I) как фумиганта против амбарного и рисового долгоносиков, малого мучного хрущака, суринамского мукоеда, мучных клещей, гороховой зерновки. I обладает большей инсектицидностью, чем хлорпикрин и синильная к-та, и пригоден как фумигант для пустых помещений. Ориентировочная норма расхода 1,5—2 *г/м*³. I не пригоден для фумигации больших масс зерна вследствие плохой диффузии и десорбции паров. Влияние I на посевные качества зерна изучено недостаточно. Пары I очень токсичны также для колорадского жука, клопа-черепашки, а также для корневой формы филлоксеры. И. М.

19843. **Фумигация зерна метилбромидом. Часть II. Филлипс** (Grain fumigation. Part II. Phillips G. L.), Agric. Chemicals, 1955, **10**, № 2, 41—42, 133, 135 (англ.)

Часть I см. РЖХим, 1955, 49410.

19844. **Новые препараты для борьбы с растительноядными клещиками. Вольфсон Л. Г., Володкович С. Д., Мельников Н. Н.** В сб.: Орган. инсектофунгициды. М., Госхимиздат, 1955, 168—171

Синтезированы *бис*-(*n*-хлорфенокси)-(I), 2,4-дихлор- и 2,4,5-трихлорфеноксиметан взаимодействием соответствующих галоидфенолятов с дигалоидметанами. Это твердые, кристаллич. в-ва, не растворимые в воде и хорошо растворимые в органич. р-рителях. Т. пл. I 69,7—70,2°, он устойчив к действию щелочей и к-т при комнатной т-ре. При длительном освещении в присутствии воздуха медленно окисляется до хинона. Синтезированы и изучены также эфиры *n*-хлорбензолсульфокислоты (II) со следующими хлорфенолами: *n*-хлор-, 2,4-дихлор-, 2,4,5-трихлор- и пентахлорфенолами. Эфиры II с хорошими выходами получаются при р-ции фенолятов щел. металлов с хлорангидридом II в водн. среде. Все эфиры II являются акарицидами, но наиболее интересен *n*-хлорфенил-*n*-хлорбензолсульфонат (эфир-сульфонат) (III). Чистый III — белое кристаллич. в-во, т. пл. 87°, при комнатной т-ре устойчив к действию воды, к-т и оснований. Спиртовыми щелочами III гидролизуется, превращаясь в фенолят и соль II. Летучесть III при обычной т-ре незначительна. III практически не растворим в воде, плохо растворим в парафиновых углеводородах, хорошо растворим в галоидуглеводородах, спиртах, кетонах и эфирах. Л. В.

19845. **Повышение химической устойчивости смеси *Berlese*, применяемой для борьбы с маслинной мухой. Романо, Джулимонди** (Contributo allo studio della stabilità chimica della miscela dachicida *Berlese*. Romano Enrico, Giulimondi Giorgio), Ann. sperim. agrar, 1953, **7**, № 2, 547—554 (итал.; резюме англ.)

Путем добавления в смесь *Berlese* антиферментных в-в (*н*-пропиловый эф. *n*-оксибензойной к-ты, нипазол С) авторам удалось значительно ее стабилизировать. Е. Г.

19846. **Предотвращение и борьба с выводками мух на трупах животных. Бейкер, Шуф** (Prevention and control of fly breeding in animal carcasses. Baker W. C., Schoof H. F.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 2, 181—183 (англ.)

Изучалась обработка трупов собак эмульсиями дильдрина (I), эндрина (II), альдрина (III), малатиона (IV), диазинона (V), ГХЦГ и хлордана (VI). I в конц-иях 0,25—2,0%, II 0,25—0,5% и V 0,25—0,5% предотвращали заражения трупов личинками мясных мух в течение 26—30 или даже более дней и давали 98—100% снижения существующей зараженности. IV (и почти также III) в конц-иях 0,25—0,5% вызывал 100%-ную гибель взрослых личинок, но был менее эффективным, чем I, II, или V для предотвращения заселения трупов мухами. VI в конц-ии 1%, а IV и V — 0,25—05,% дали результаты, сходные с действием I, II, III. Наименее эффективным оказался ГХЦГ. Фосфорорганич. соединения вызывали более быструю гибель личинок мясных мух, чем хлорорганич. инсектициды. Ю. Ф.

19847. **Устойчивость комаров-анофелесов к хлорорганическим инсектицидам в Греции. Ливадас** (Resistance of anophelines to chlorinated insecticides in Greece. Livadas Gregory), Mosguito News, 1955, **15**, № 2, 67—71 (англ.)

В течение 1952—1954 гг. установлено, что у комаров *Anopheles sacharovi* и *A. maculipennis* развивается устойчивость к хлорорганич. инсектицидам. Против этих видов дильдрин один и, особенно, в комбинации с диазиноном более эффективен, чем ДДТ или хлордан. Миним. LD_{50} ДДТ для *A. sacharovi*, в Греции равна 0,19 *μг* на одного комара, но в некоторых районах достигает 0,48 *μг*. Вообще степень устойчивости варьирует в зависимости от района и имеет тенденцию к повышению. Ю. Ф.

19848. **Химическое подавление развития комнатных мух. Конецкий, Митлин** (Chemical impairment of development in house flies. Konecky Milton S., Mitlin Norman), J. Econ. Eutomol., 1955, **48**, № 2, 219—220 (англ.)

Изучено влияние некоторых митотич. ядов, антиметаболитов и других биологически активных в-в на развитие личинок комнатной мухи. Задерживали окукливание личинок и уменьшали процент выведения мух из куколок (применявшиеся конц-ии в %): митотич. яды — фенилуретан (I) 0,25, уретан (II) 0,125, N,N-*бис*-(2-хлорэтил)-метиламин солянокислый 0,0215, антиметаболиты — сульфаниламид (III) 0,25, 2-пивалил-1-индандион (IV) 0,0313, Na-соль IV (V) 0,0313, *n*-нитрофенол (VI) 0,25, бензимидазол 0,25, *n*-нитробензойная к-та 0,25; прочие биологически активные в-ва — 2-метил-1,4-нафтохинон (VII) 0,0063 и пиперонилбутоксид 0,11. В наименьших эффективных конц-иях полностью подавляли развитие личинок: митотич. яды — подофиллотоксин 0,122; II 0,25; I 0,950; антиметаболиты — V 0,063; IV 0,125; кумарин 0,25; III 0,50; VI 0,50; тиомочевина 0,025; прочие биологически-активные в-ва — тиофосфорамид 669 (N-2-карбоксиэтилдиэтилфосфамидотионат) 0,013; пиридин 0,125; фенотиазин 0,25; VII 0,25. В миним. испытанных конц-иях полностью подавляли развитие личинок: колхицин 0,063; Na-соль валона (2-изовалерил-1,3-индандион) 0,0613; тиофосфамид 657 (Na-карбэтоксиметилдиэтилфосфамидотионат) 0,0063; Л-13/59 (О,О-диметил-2,2,2-трихлор-1-оксиэтилфосфонат) 0,0079; диазинон 0,0313; Na-(каприлколаминоформилметил)-пиридинхлорид 0,0313. 2-амино-5-хлорбензойная к-та, ротенон, мочевина и N-бутилацетанилид в максим. испытанной конц-ии 0,25 не оказали влияния на развитие личинок мух. Ю. Ф.

ХИМ

19849. Борьба с проволочниками на свекле. Замечания об использовании ГХЦГ и альдрина. Джонс (The control of wireworms in beet. A note on the use of BHC and aldrin. Jones F. G. W.), Brit. Sugar Beet Rev., 1955 **23, № 3,** 113—115 (англ.)

При большой зараженности почвы проволочниками применение альдрина целесообразно, хотя стоимость обработки выше, чем при ГХЦГ. Ю. Ф.

19850. Изучение инсектицидов полярографическим методом. VI. Электролиз *n,n'*-ДДТ постоянным током. Фуками, Накадзима (p,'p-DDT の定電位電解について（ポーラログラフ法による農薬の研究VI）深海浩,中島稔）,防蟲科學, Ботю кагаку, Scientt. Insect Control, 1953, **18,** № 1, 6—9 (япон.; рез. англ.)

При электролизе *n, n'*-ДДТ на большом ртутном катоде при напряжении 1,6 *в* образуются *n,n'*-дихлордифенилдихлорэтан с 80%-ным выходом и небольшое кол-во желтого смолистого в-ва. Полярограмма и кривая ток — потенциал катода показывают, что для электролиза ДДТ достаточно напряжение 1,6 *в* Кривая понижается со временем. Площадь, ограниченная кривой, показывает, что расход тока находится в соответствии с показаниями серебряного кулонометра, включенного в цепь. Вычислено, что кол-во электронов, требуемое для восстановления молекулы *n,n'*-ДДТ, равно 1,9. На основании этих данных предложен следующий механизм электролиза *n,n'*-ДДТ на капельном ртутном электроде: $C_{14}H_9Cl_5 + 2e + H_2O \rightarrow C_{14}H_{10}Cl_4 + Cl^- + OH^-$. К. Ш.-Ш.

19851. Изучение инсектицидов полярографическим методом. VII. Электролиз γ-гексахлорциклогексана на ртутном катоде и способ определения малых количеств бензола в водно-спиртовом растворе. Фуками, Кимура, Накадзима (γ-BHCの定電位電解並びに稀アルコール溶液中の微量ベンゼンの定量法について.(ポ1ラログラフ法による農薬の研究. VII) 深海浩, 木村宏, 中島稔）, 防蟲科學, Ботю Кагаку, Scient. Insect Control, 1953, **18,** № 2, 51—56 (япон.; резюме англ.)

Электролизом на капельном ртутном катоде **1** *ммоля* γ-изомера ГХЦГ при 1,45 *в* найдено, что для восстановления одной молекулы в-ва в бензол требуется шесть электронов и что ГХЦГ восстанавливается в бензол количественно по р-ции: $C_6H_6Cl_6 + 6e \rightarrow C_6H_6 + 6Cl^-$. Для определения малых кол-в бензола в водно-спиртовом р-ре применен следующий способ: 100 *мл* р-ра перегоняют; первые 9,5 *мл* погона помещают в мерную колбу на 10 *мл* и р-р доводят до 10 *мл* спиртом. В 100 *мл* р-ра должно содержаться 10—50 *мг* бензола. 2 *мл* этого р-ра нитруют, прибавляя по каплям 4 *мл* реактива, полученного смешением 10 *мл* конц. серной к-ты ($d = 1,8$) и 1 *г* $NaNO_3$. Во время нитрования жидкость хорошо перемешивают и охлаждают льдом. По окончании прибавления нитрующего реагента размешивание продолжают еще 20 мин. Продукт нитрования переносят в мерную колбу на 25 *мл* и доводят до метки 30%-ным водн. спиртом. К 0,5 *мл* этого р-ра прибавляют 9,5 *мл* реактива, приготовленного из 100 *мл* 2%-ного спирта, 3,8 *г* буры, 1,5 *г* NaOH и 0,01 *г* желатины. Снимают полярограмму этого р-ра при т-ре 25±1°. Кол-во бензола определяют по заранее прокалиброванной кривой. К. Б.

19852. Изучение инсектицидов полярографическим методом. VIII. Определение γ-ГХЦГ в линдан-керосиновых растворах. Фуками, Накадзима (リンデン油劑の定量について. (ポーラログラフ法による農薬の研究 VIII). 深海浩, 中島稔）, 防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control., 1954, **19,** № 2, 83—91 (япон.; резюме англ.)

Определение γ-ГХЦГ в линдан-керосиновых р-рах (I) полярографич. методом производят с помощью вспомогательных р-ров: 1) 100 *г*. водн. р-ра содержат 16 *г* поверхностноактивного в-ва, 4 *г* циклогексанола и 2 *г* сульфита Na; 2) 0,2 *M* водн. р-р KCl. Р-р I помещают микропипеткой в кювету, добавляют 5 *мл* р-ра 1 и встряхивают до исчезновения мути. Добавляют 5 *м* р-ра 2, встряхивают минуту. Помещают в поляриметр при 25°С. Через 20 мин. снимают 2 полярограммы. Содержание γ-ГХЦГ в р-ре в *г* на 100 *мл*. определяют по заранее прокалиброванным кривым. М. Г.

19853. Определение фосфора в органических соединениях фотоколориметрическим методом. Мельников Н. Н., Галашина М. Л., Нутович П. Б., Швецова-Шиловская К. Д, В сб.: Орган. инсектофунгициды. М., Госхимиздат, 1955, 89—100

Разработан фотоколориметрич. способ определения фосфора в органич. соединениях . В конич. 200—250-*мл* колбу с навеской в-ва (0,1—0,15 *г*) добавляют 16—20 *мл* H_2SO_4 (уд. в. 1,84) и порциями 1—1,2 *г* растертого $KMnO_4$, затем нагревают 30 мин. на кипящей водяной бане или оставляют на 12 час. при комнатной т-ре. Добавляют 50 *мл* дистилл. воды и по каплям до полного обесцвечивания 3%-ную H_2O_2. Кипятят 20 мин., р-р количественно переносят в 100-*мл* мерную колбу, доливают до метки дистилл. водой. 20 *мл* р-ра переносят в 100-*мл* мерную колбу, добавляют 30 *мл* дистилл. воды, 5 *мл* р-ра I (содержит в 1 *л* 4 *г* метола, 10 *г* х. ч. Na_2SO_3, 600 *мл* р-ра $NaHSO_3$, содержащего 20—22% SO_2), 10 *мл* р-ра II (в 1 *л* 50 *г* х. ч. молибдата аммония, 500 *мл* 10 н. H_2SO_4), оставляют стоять 10 мин., добавляют 20 *мл* р-ра III (680 *г* х. ч. ацетата Na в 1 *л* воды), доводят дистилл. водой до метки, перемешивают и образовавшуюся окраску фотоколориметрируют. Содержание фосфора определяют по прокалиброванной кривой. Метод применим для анализа малолетучих соединений. М. Г.

19854. Пестициды как источник загрязнения пищи. Гендерен (Pesticides as a source of foodcontamination. Genderen H. van), Voeding, 1955, **16, №** 8, 742—753 (англ.).

Описана организация Комитета фитофармации в Голландии, объединяющего работу химиков, токсикологов и работников с. х. по изучению пестицидов. Определены остатки хлордана и альдрина при обработке моркови, ртутьорганич. фунгицидов на огурцах, шрадана и систокса в яблоках и обсуждена возможность отравления этими остатками. К. Б.

19855. Новые машины для химической защиты растений. Снеговский И. Ф. (Maschinen für den chemischen Pflanzenschutz. Snegowski I. F.), Сельхозмашина, 1954, № 2, 3—6 (русск.); Dtsch. Agrartechnik, 1955, **5,** № 5, 155 (нем.)

Дано описание машин различных систем для опыливания и опрыскивания деревьев пестицидами. См. РЖБиол, 1955., 9088. А. Г.

19856. Усовершенствованная выгрузка химических удобрений и ядохимикатов без выделения пыли. Хорн (Beachtliche Fortschritte in der staubfreien Entladung chemischer Dünge- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Horn H.), Dtsch. Agrartechnik, 1953, **3,** № 11, 346—347 (нем.)

Описана машина для выгрузки удобрения и инсектицидов без выделения пыли. К. Б.

19857. Отравление фосфорсодержащими инсектицидами. Барни (L'avvelenamento da insetticidi fosforati. Barni M.), Atti Accad. fisiocrit. Siena. Sez. med.-fis., 1954, № 1, LXX—LXXIX (итал.)

В связи с широким использованием новых фосфорсодержащих инсектицидов (гексаэтилтетрафосфат, тетраэтилпирофосфат, паратион и октаметилпирофосфамид) отмечается высокая токсичность этих препаратов (2 ч. паратиона на 1 000 000 ч. фруктов или овощей достаточно для серьезного отравления человека) и высказывается необходимость регламентации при-

менения фосфорсодержащих инсектицидов в Италии. Л. Я.

19858. Опрыскивание листьев апельсиновых деревьев мочевиной. Джонс, Эмблтон (Urea foliage sprays for oranges. Jones Winston W., Embleton T. W.), Citrus Leaves, 1954, 34, № 5, 9, 33 (англ.)

При опрыскивании апельсиновых деревьев мочевиной (I) она быстро поглощается листьями и превращается в другие формы азота. Установлено, что для поддержания необходимого уровня азота в растении нужно вводить в почву больше азота, чем при опрыскивании листьев I. Однако при опрыскивании I наблюдаются два типа повреждения листьев. Первый появляется через 10—14 дней после опрыскивания и связан со слишком большим кол-вом I (при применении 0,9 *кг* I на 100 *л* воды болезнь не наблюдается). Второй тип наблюдается при опрыскивании р-ром мочевины, приготовленным из плавленой I (в виде шариков), и появляется через 2—8 недель после опрыскивания. Болезнь не появляется, если для опрыскивания применяют кристаллич. I. Эта болезнь вызывается примесью биурета, образующегося при нагревании I. I совместима с инсектицидами, включая масло, и с микроэлементами. К. Б.

19859. Органические соединения ртути как протравители семян различных культур. Мельников Н. Н., Дешевая А. С., Скалозубова А. В., В сб.: Орган. инсектофунгициды. М., Госхимиздат, 1955, 188—200

Синтезированы и изучены фунгицидные свойства органич. соединений Hg общей ф-лы RHgX, где R — —CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11} (*изо*), C_6H_5, C_6H_4Y, (Y — OH, CH_3, CH_3O и др.), X — Cl, Br, J, SO_4, PO_4, AsO_4 и др. Фунгицидные свойства ароматич. соединений слабее. В жирном ряду активность падает с увеличением мол. веса R. X существенного влияния на фунгицидную активность не оказывает. Рекомендованы для практич. применения этилмеркурхлорид и этилмеркурфосфат в виде препаратов НИУИФ-2 и НИУИФ-1, содержащих 2—2,5% действующего начала. М. Г.

19860. Препарат меркуран как протравитель комплексного действия. Дешевая А. С., Скалозубова А. В., В сб.: Орган. инсектофунгициды. М., Госхимиздат, 201—208

Изучено действие на всхожесть семян препарата комплексного действия «меркуран», содержащего 2% этилмеркурхлорида, 3,5—10% γ-изомера ГХЦГ и тальк. Меркуран — эффективный протравитель, повышает всхожесть семян зерновых культур, обеззараживает почву от проволочника и полностью освобождает посевы от головни. Норма расхода в расчете на γ-изомер ГХЦГ 80—120 *г/т*. М. Г.

19861. Новый протравитель семян хлопчатника. Мельников Н. Н., Скалозубова А. В., Андреева Е. И., Дешевая А. С., В сб.: Орган. инсектофунгициды. М., Госхимиздат, 1955, 238—244

20%-ный трихлорфенолят меди (ТХФМ) в кол-ве 8 *кг/т* в борьбе с гоммозом хлопчатника более эффективен, чем препарат НИУИФ-2, сохраняет эффективность при всех способах подготовки семян к посеву. При повышенных нормах расхода ТХФМ несколько задерживает всхожесть семян. Норма расхода 8 *кг/т*. М. Г.

19862. Препараты динитророданбензола как заменители медного купороса. Зубов М. Ф., Русакова А. А., Соколова Е. М., В сб.: Орган. инсектофунгициды. М., Госхимиздат, 1955, 226—232

Предлагаемые НИУИФ препараты динитророданбензола (I) представляют собой 15%-ные концентраты суспензий на каолине без добавки или с добавкой хлорокиси Cu (5% Cu в препарате), содержащие также поверхностноактивные в-ва и прилипатели. Препараты I предназначаются главным образом для борьбы с паршой яблонь и мильдью виноградной лозы путем опрыскивания растений в период вегетации 1%-ной водн. суспензией. Л. В.

19863. Производные дитиокарбаминовой кислоты как фунгициды и протравители семян. Мельников Н. Н., Орлов В. И., Русакова А. А., Соколова Е. М., Зубов М. Ф., Раскин С. Е., В сб.: Орган. инсектофунгициды. М., Госхимиздат, 1955, 209—225

Синтезированы и предложены для испытаний: 10,15 и 50%-ный дусты тетраметилтиурамдисульфида (I); 15%-ные препараты Fe (II) и Zn-солей диметилдитиокарбаминовой к-ты; 15%-ный препарат динитрофенилового эфира диметилдитиокарбаминовой к-ты; 50%-ные препараты Zn (III) и Fe-солей этиленбисдитиокарбаминовой к-ты; 20%-ные препараты Na- и Mn-солей этиленбисдитиокарбаминовой к-ты. Кроме действующего начала, в состав препаратов входят наполнитель, стабилизатор суспензии и прилипатель. Лучшие результаты по токсичности и по отсутствию ожигающих свойств, при испытании в качестве фунгицидов по методу опрыскивания растений в период вегетации, дали: 50 и 15%-ные препараты I, II, III. Наибольшего внимания заслуживает 50%-ный I, который может применяться как протравитель семян различных с.-х. культур и как фунгицид для опрыскивания зеленых растений против вторичной инфекции, переходящей на листья, а с них на зерно нового урожая. Л. В.

19864. Лабораторный метод испытания почвенных фунгицидов с использованием в качестве объекта *Phytophthora cinnamomi*. Зентмайер (A laboratory method for testing soil fungicides, with *Phytophthora cinnamomi* as test orgnism. Zentmyer George A.), Phytopathology, 1955, 45, № 7, 398—404 (англ.)

С целью разработки средств борьбы с корневыми гнилями изучен лабор. метод определения активности фунгицидов в почве с использованием в качестве объекта *Phytophthora cinnamomi* (см. Phytopathol., 1952, 42, 24). Препараты применялись путем полива или смешивания с почвой в сухом виде. Изучена активность препаратов: актидион (J), алюминиевое, медное и смешанное цинковое и медное производные 8-оксихинолина, 2-(4-хлор-3,5-диметилфенокси)-этанол, каптан, церезан новый, улучшенный (5%-ный этилмеркурфосфат) (II), сульфат и нафтенат Cu, хромат Cu и Zn($15CuO \cdot 10Zn \cdot 0,6Cr_2O_3 \cdot 25H_2O$), 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон, дауцид A (97%-ный *о*-фенилфенолят Na), дауцид B (85%-ный 2,4,5-трихлорфенолят Na), дауцид C (хлор-*о*-фенилфенолят Na), дауцид G (74% пентахлорфенолята Na + 11% Na-солей других хлорфенолов), 2,4-дихлор-6-(*о*-хлоранилино)-S-триазин, фербам, сульфат и бензоат 8-оксихинолина, каратан, известково-серный отвар, манеб, пентахлорнитробензол, нитробензол, меркулин 100 (10%-ный фенилмеркурсалицилат), набам, натрифен (*о*-фенилфенолят Na), 1-фтор-2,4-динитробензол, калиевое производное 8-оксихинолинсульфата, 5%-ный препарат *три*-(2-оксиэтил)-фенилмеркураммоний лактата, роккиль (10% смеси высокомолекулярного хлористого алкилдиметилбензиламмония + 2,2-тио-*бис*-(4-хлорфенола), 2-бензотиазолилмеркаптоацетат Na, диметил—, диэтилдитиокарбаматы Na, семезан (30% 2-хлор-4-оксимеркурфенола), этилендиаминотетрауксусная к-та и ее смешанная динатриевая и медная соли, тетрагидро-3,5-диметил-2-H-1,3,5-тиадиазин-2-тион (III), метилдитиокарбамат Na (IV), стрептомицин, 10%-ный препарат фенилмеркурацетата, тиолютин, 6-ацетамидо-4-

метил-1,2-дитиоло-(4,3-b)-пиррол-5-(4Н)-он, тиомочевина, тиурам, ванцид 51 (диметилдитиокарбамат + + Na-производное 2-меркаптобензотиазола), цинеб. При внесении в почву путем полива **III** и **IV** оказались наиболее высокоактивными даже при конц-ии $5 \cdot 10^{-4}$ %, а при внесении в сухом виде — при конц-ии $5 \cdot 10^{-4}$ % высокоактивными оказались **I**, **II**, **III** и **IV**. Результаты лабор. опытов подтверждены исследованиями, проведенными в теплицах. Ю. Б.

19865. Результаты испытания эффективности препаратов на базе 2,4-Д против некоторых сорняков ржи. Делевич (Rezultati ispitivanja efikasnosti hormonskih preparata na bazi 2-4-D protiv nekih korova žita. Delevič Branko), Заштита Биља, 1953, № 20, 71—78 (серб.; резюме англ.)

Изучено применение производных галоидуксусных к-т для борьбы с сорняками злаков. Лучшие результаты дали SAN-D_{20}, SAN KM, регулекс-10 и 20, 2,4-Д, ферноксони агроксон. А. С.

19866. Гидразид малеиновой кислоты в сельском хозяйстве. Слёйс (Maleinehydrazine in land- en tuinbouw. Sluis K. J. H. van), Chem. courant, 1955, **54**, № 1748, 244—246 (голл.)

Гидразид малеиновой к-ты (I) используется для замедления прорастания картофеля и свеклы при хранении. Опрыскивания за 4—6 недель до копки (3 *кг* I на 800 *л* воды на 1 *га*) достаточно, чтобы задержать прорастание картофеля на 12 месяцев. К. Г.

19867. Действие гербицидов на почвенные микроорганизмы. II. Действие 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на некоторые фазы метаболизма азота у *Pseudomonas fluorescens* и микроорганизмов в суспензиях почв. Джонсон, Колмер (The effect of herbicides on soil microorganisms. II. The effect of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on some phases of the nitrogen metabolism of *Pseudomonas fluorescens* and the microorganisms of a soil suspension. Johnson Emmett J., Colmer Arthur R.), Appl. Microbiol., 1955, **3**, № 2, 126—128 (англ.)

Потребление аминокислот и образование аммиака из них в результате жизнедеятельности *Pseudomonas fluorescens* задерживается в присутствии 0,5% 2,4-Д. Более низкие конц-ии 2,4-Д не оказывают влияния на *P. fluorescens*. Образование аминокислот и аммиака из желатины под действием микроорганизмов (М) суспензий почв тормозится в присутствии 2% 2,4-Д. 2,4-Д в конц-ии от 0,5 до 1% тормозит активность М в первый период инкубации, однако в более поздние периоды развития активность М восстанавливается. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 52475. Ю. М.

19868. Гексагидрат хлората магния как препарат для дефолиации хлопчатника. Ракитин Ю., Овчаров К., Брегетова Л., Хлопководство, 1955, № 9, 36—37

В качестве дефолиантов в сравнении с цианамидом кальция испытаны хлораты, производные фталевой к-ты, феноксисоединения, этилен и др. Наиболее активен гексагидрат хлората магния, 1%-ный р-р которого (8—12 *кг/га*) на 15-й день после опрыскивания вызывает сбрасывание 82,6% листьев, способствует ускорению раскрытия коробочек и не снижает всхожести семян, полученных от обработанных растений. М. Г.

19869. Морфологические и гистологические наблюдения экспериментальной партенокарпии, вызванной нафтилуксусной кислотой, у некоторых видов однодольных растений. Д'Амато (Osservazioni morfologiche e istologiche sulla partenocarpia sperimentale da acido naftalenacetico in alcune Monocotiledoni. D'Amato Francesco), Agricoltura ital., 1955, 55, № 6, 203—218 (итал.)

Наблюдения проводились над *Tulipa Gesneriano* L., *Tulipa praecox* Ten., *Lilium speciosum* Thunb., *Lilium regale*, *Narcissus Tazetta*, *Narcissus papyraceus* Ker. Gawl., *Allium neapolitanum* Cyr. и *Nothoscordum fragrans* Kunth. Во всех случаях, кроме *N. fragrans*, опрыскивание (3 раза в течение 8 дней) 2%-ным (или 1%-ным) водн. р-ром Na-соли α-нафтилуксусной к-ты (I), стерилизованных до раскрытия пыльника цветов, привело к нормальному развитию завязей и образованию партенокарпич. плодов (ПП) обычного или несколько меньшего размера; завязи контрольных цветков, не обработанных I, быстро пожелтели и увяли. В случае *A. neapolitanum* ПП содержали «семена» с зародышами, похожими на таковые в нормальных семенах, но уменьшенного размера. У *N. fragrans* после нормального двукратного опыления 12 из 105 обработанных I завязей развились и дали обычные или ПП. У всех растений обработка I вызвала значительное одеревенение стебля и цветоножки и лигнификацию паренхиматозных клеток, иногда распространяющуюся на всю кору и сердцевину растения. Л. Я.

19870 П. Метод получения активного соединения для производства инсектицидов. Маррон-Уйдобро, Небрера-Эскобар (Procedimiento de obtención de un compuesto activo para la preparación de insecticidas. Marrón Huidobro Pedro, Nebrera Escobar Juan). Мексик. пат. 53305 25.02.53

Скипидар (*d* 0,856—0,870) перемешивается с 3—8% H_2SO_4, и смесь нейтрализуется щелочью; жидкость, содержащая терпены, отделяется от смол и смешивается со свежеперекристаллизованным ГХЦГ; эта смесь перемешивается несколько часов, излишняя жидкость отделяется фильтрованием или центрифугированием, а твердая кристаллич. масса, содержащая ГХЦГ и терпены $C_{10}H_{16}$, готова для смешивания с инертным носителем. З. Б.

19871 П. Пестицидные составы (Pest control compositions) [Koninklijke Industrieele Maatschappij voorheen Nowry en van der Lande N. V.]. Австрал. пат. 151287, 21.05.53

Способ произ-ва пестицидных составов состоит в получении гомог. твердого р-ра действующего начала (ДН) и в-ва, имеющего при комнатной т-ре более низкую упругость паров, чем ДН, и в измельчении в порошок полученного твердого р-ра. Ж. К.

19872 П. Способ защиты адсорбирующего материала от насекомых. Таннер (Förfaringssätt för behandling av fasta, absorberande material för att förhindra angrepp av insekter eller dylikt samt enligt sättet behandlade abster. Tanner C. C.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Швед. пат. 140639, 2.06.53

Способ состоит в том, что материал пропитывают р-ром ГХЦГ, содержащего γ-изомер, в летучем р-рителе, который затем испаряют. К. Г.

19873 П. Способ защиты от моли. Мут, Байер, Штёттер (Sätt att bekämpa mal och liknande insekter. Muth F., Bayer O., Stötter H.) [Farbenfabriken Bayer]. Швед. пат. 148520, 18.01.55

Способ состоит в обработке защищаемого материала амидами галогеналкилсульфокислот. К. Г.

19874 П. Получение отложений пестицидов в ультрадисперсной форме. Рейхмут, Гессер (Verfahren zur Herstellung eines Belages von Schädlingsbekämpfungsmitteln in ultradispersoider Form. Reichmuth Werner, Gesser Gustav Adolf). Пат. ФРГ 914798, 8.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2521 (нем.)]

Патентуется способ получения отложений ДДТ и других аналогично действующих в-в в ультрадисперсной форме. Соединения расплавляют с помощью электрич. тока, в особенности с применением в качестве

электродов палочек из пестицидов, и разбрызгивают на обрабатываемую поверхность в виде частиц диам. от 10^{-4} *см* и менее через форсунку с помощью сжатого воздуха. Ю. Б.

19875 П. **Опыливающие средства для борьбы с вредителями. Шотте** (Stäubemittel zur Schädlingsbekämpfung. Schotte Herbert). Пат. ГДР 6787, 23.02.54

Найдено, что применяемые в с. х. для защиты растений опыливающие средства, содержащие высокохлорированные углеводороды, в особенности ГХЦГ, наполнители, прилипатели и растекатели, эффективны также в борьбе с малярийными комарами, паразитами домашних животных и птиц, молью и платяной вошью. Патентуемое опыливающее средство для борьбы с вредителями состоит из высокохлорированных алициклич. углеводородов, инертного наполнителя, прилипателя, растекателя и водонерастворимых солей жирных к-т, содержащих 4—10 С-атомов. Пример смеси (в %): ГХЦГ 5, талька 92, жидкой жирной к-ты 2, гидрата окиси Са 1. И. М.

19876 П. **Протравители** (Procédé de solutions de mordancage de semences) [Sandoz Soc. An]. Франц. пат. 1043672, 10.11.53 [Chem. Zbl., 1955, **126,** № 9, 2059 (нем.)]

В качестве протравителей (П) патентуются алкоксиалкилртутные соединения с общей ф-лой CnH_{2n+1}—O—C_mH_{2m}—Hg—A, где A — электроотрицательный радикал, напр. OH или другие гидрофильные радикалы и анионные группы, напр. остатки органич. и минер. к-т, а также производные, в которых H-атом замещен остатками ацетона, мочевины и ацетоуксусного эфира. Примеры П: этоксиэтилмеркурацетат, этоксиэтил-, метоксиэтил- и изопропоксиэтилмеркургидроокиси. П применяют в виде 0,5—1,5%-ных р-ров, гидроокиси целесообразно растворять в 1%-ном р-ре NH_3. На 1 *кг* посевного материала расходуется 2—6 *г* р-ра **П.** Ю. Б.

См. также: Родентициды 19255. Инсектициды: растительные 19374, 19383; применение 21193; активность 7254Бх; токсикология 7295Бх. Бактерициды и фунгициды: обеззараж. воды 20093, 20095, 20097, 20166; краски 20871; фунгициды 21244. Регуляторы роста: синтез 19215, 19216, 19222, 19223, 19341; строение и действие 19271; действие на растения 6622Бх, 6623Бх, 6667—6674Бх, 6677Бх

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

19877. **Современные аккумуляторы. Штегер** (Die neuzeitliche Entwicklung des Akkumulators. Stäger Hansjakob), Techn. Rundschau, 1955, **47,** № 22, 29, 31, 33, 35 (нем.)

Описаны устройства щел. аккумуляторов трубчатых и ламельных, а также из спекшегося Ni-порошка с активной массой в порах. Приведены сведения о новейших щел. «пуговичных» и Ag-Zn-аккумуляторов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 7421. Б. Г.

19878. **Применение парового эрлифта при электролизе поваренной соли с ртутным катодом. Крянгэ** (Aplicarea pompei mamuth actionată cu abur, în electroliza cu catod de mercur. Creangă O.), Rev. chim., 1955, **6,** № 8, 411—418 (рум.; резюме русс.)

Описаны конструкция и применение опытной модели парового эрлифта, установленного у входа в разлагатель для перекачивания в него амальгамы Na из электролизера. Эрлифт состоит из двух стальных сваренных один с другим усеченных конусов, внутри которых находится третий перфорированный конус, через отверстия которого пар поступает в амальгаму. Смесь пара и амальгамы подается в холодильник, где пар конденсируется, после чего полученная смесь поступает в разлагатель. Вода, образующаяся при конденсации пара, используется для разложения амальгамы Na. Регулированием кол-ва подаваемого пара достигается необходимая конц-ия получаемой щелочи. Эрлифт работает беспрерывно в течение 5 месяцев. Достоинствами описанного эрлифта является то, что он исключает возможность взрывов при внезапном прекращении работы, увеличивает выход по току, снижает расход Hg, позволяет поддерживать постоянную т-ру процесса и дает возможность увеличить конц-ию NaOH в амальгаме до 600—760 *г/л*. Приведен ориентировочный технико-экономич. расчет, показывающий, что применение эрлифтов позволит сэкономить в течение года на установке с 42 электролизерами ~2400 *кг* Hg, 6330 *кг* электродов, 200 000 квт-ч электроэнергии, а также позволит получить дополнительно 125 *т* Cl_2 и 133 *т* NaOH. Расход пара при этом составляет 25—30 *т/сутки*, а охлаждающей воды 300 *м³/час*. Я. М.

19879. **Электролитический способ получения раствора станната натрия. Федотьев Н. П., Бибиков Н. Н.,** Ж. прикл. химии, 1955, **28,** № 1, 156—165

Подробно изучены 3 способа получения р-ров станната натрия: 1) окисление Sn^{2+} в Sn^{4+} на оловянном аноде, 2) тот же процесс на нерастворимом аноде, 3) получение станната непосредственно растворением запассивированного оловянного анода. Показано, что последний способ получения р-ров станната натрия технически возможен и целесообразен. Уточнены оптимальные условия и режимы для всех 3 процессов. И. Е.

19880. **Электрохимическая регенерация хромовой кислоты без применения диафрагмы. Войткевич С. А., Хомяков В. Г.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та синтетич. и натуральных душистых в-в, 1954, № 2, 153—154

Изучался процесс электрохим. регенерации хромовых квасцов, получаемых при окислении *н*-бутанола в масляную к-ту. Установлено, что в ванне без диафрагмы с Pb-электродами процесс идет с удовлетворительным выходом по току при соотношении поверхностей катода и анода 1 : 5. Найдено, что оптимальная $D_a = 4$ *а/дм²*, а оптимальная т-ра 50—60°. По мере накопления H_2CrO_4 в электролите уменьшается процент использования тока, поэтому рекомендуется прекращать электролиз, когда выход по току еще достаточно велик (~70%). Недостатком предлагаемого способа является заметная коррозия (50 *г/м² час*) Pb-анодов под действием небольших кол-в масляной к-ты, находящейся в электролите. И. Е.

19881. **Электроосаждение и рафинировка серебра из сульфаматных ванн. (Часть 2.) Электролитическое приготовление сульфаматного раствора с ионообменной мембраной в качестве диафрагмы. Тадзима, Хирацука, Косака, Исии** (スルファメート浴による銀の電着及び精製(その2) イオン交換膜を隔膜とする銀塩溶液の製造. 田島榮, 平塚豐, 小坂勇次郎, 石井與一), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1954, **22,** № 5, 211—213, (япон.; резюме англ.)

Для приготовления сульфамата Ag или его р-ров применяется двойное разложение Ag_2SO_4 и $Ba(SO_3NH_2)_2$ или Ag_2CO_3 и HSO_3NH_2, но это продолжительный процесс и он не годится для целей рафинирования Ag. Предлагается хим. метод приготовления $AgSO_3NH_2$

по р-ции: $AgNO_3 + NaOH \rightarrow Ag_2O$; $Ag_2O + HSO_3$-$NH_2 \rightarrow AgSO_3NH_2$ или электрохим. В последнем случае Ag анодно растворяется в сульфаматной к-те с выходом по току 99,99% с использованием пористой анионообменной мембраны в качестве диафрагмы, которая препятствует прохождению ионов Ag из анодного пространства в катодное. Электрохим. методом можно получить насыщ. р-ры $AgSO_3NH_2$. Часть 1 см. РЖХим, 1955, 43524. З. С.

19882. Электролитическое получение гидроокиси хрома. Блюм (Prepararea hidroxidului de crom pe cale electrolitică. Blum Lya), Bul. ştiinţ. Acad. R. P. Romine. Sec. mat. şi fiz., 1954, 6, № 2, 305—310 (рум.; резюме русс., франц.)

Исследована возможность одновременного получения $Cr(OH)_3$ в катодном пространстве и H_2CrO_4 — в анодном при электролизе р-ра $KCr(SO_4)_2$ с добавкой Na_2SO_4 в ванне с диафрагмой из пористой керамики. Анод — Pb, катод — Fe; объем анолита в 3 раза больше объема католита, заключенного в диафрагму. Изучалось изменение анодного ($\eta_а$) и катодного ($\eta_к$) выходов по току в зависимости от D, т-ры, конц-ии $KCr(SO_4)_2$, добавки Na_2SO_4 и времени электролиза. $\eta_а$ определялся по кол-ву образующейся в анолите H_2CrO_4, а $\eta_к$ — анализом $Cr(OH)_3$, образующейся в католите. Опыты показали, что при одних и тех же условиях электролиза анодный процесс окисления во всех случаях протекает интенсивнее, чем катодный; $\eta_а$ колеблется от 80 до 94%, а $\eta_к$ от 60 до 80%. $\eta_а$ падает с ростом D и т-ры и растет с увеличением конц-ии электролита; $\eta_к$ растет с увеличением D и времени электролиза и падает с увеличением т-ры и конц-ии электролита. Добавка Na_2SO_4 не влияет на $\eta_а$ и $\eta_к$. $\eta_{а\,макс}$ соответствует D 0,005 *а/см²*, т-ре 80°, конц-ии $KCr(SO_4)_2$ 160 *г/л* и времени электролиза 2 час.; $\eta_{к\,макс}$ соответствует D 0,04 *а/см²*, т-ре 20°, конц-ии $KCr(SO_4)_2$ 70 *г/л* при электролизе в течение 3 час. Я. М.

19883. Производство MnO_2 электролитическим путем из отходов производства гидрохинона. Кульда (Výroba elektrolytického burelu z odpadních louhů po výrobě hydrochinonu. Kulda D.), Chem. průmysl., 1954, 4, № 10, 372—376 (чеш.)

Из исходного р-ра, содержащего 8—10% $MnSO_4$, 5—6% H_2SO_4 и значительное кол-во $(NH_4)_2SO_4$, выделяют марганец в виде $MnCO_3$. Электролит — слабый р-р $MnSO_4$. При повышенном содержании свободной H_2SO_4 в циркулирующем электролите свыше 70 *г/л* и содержании Fe>4 *мг/л* (что означает резкое снижение выхода по току) электролит регенерируют: нейтрализуют $MnCO_3$ и фильтрацией удаляют Fe после его окисления кислородом воздуха при 80—90°. Т-ра ~90°, напряжение на зажимах ванны 2,5—3 *в*, выход по току 70%. Электролизер деревянный, выложенный Pb, закрыт крышкой с гидравлич. затвором; анод из Pb с незначительной добавкой Sb. Я. П.

19884. Получение высококачественной MnO_2 из низкосортных руд. Шрир, Гофман (From low grade domestic ores: High grade manganese dioxide. Schrier Elliott, Hoffmann Roger W.), Chem. Engng, 1954, 61, № 1, 152—155 (англ.)

Руда измельчается, смешивается с нефтяным коксом и подвергается восстановительной плавке в спец. печах при 750° в течение 20—48 мин. При этом ~ 98% высших окислов Mn переходит в MnO. Полученный плав выщелачивают. От нежелательных примесей других металлов избавляются путем осаждения их в виде сульфидов при соответствующих значениях pH. Затем электролит фильтруется. Каждая ванна имеет 600 анодов и катодов. Общая поверхность анодов 92,7 *м²*, катодов 55,7 *м²*, сила тока в ванне 7000—9000 *а*, напряжение на ванне 2,2—2,6 *в*, т-ра 90—94°. Аноды — круглые графитовые стержни малого сечения, не требующие частой смены и очистки и создающие благоприятные условия для циркуляции электролита. Процесс в ванне продолжается 25—35 дней, пока отношение веса осадка к весу анода не составит 36 : 1. И. Е.

19885. Электролитическое рафинирование цинка. Джудичи (Raffinazione elettrolitica dello zinco. Giudici E.), Elettrificazione, 1954, 5, № 12, Elettrochimica, 4—5 (итал.)

Рассмотрен процесс электролитич. получения Zn чистоты 99,45%. Теоретически $ZnSO_4$ разлагается при 2,3 *в*, что соответствует расходу энергии 1,9 *квт-ч/кг*. На практике применяется напряжение 4*в*, что составляет 3,3 *квт-ч/кг*. Анод — Pb, содержащий 1,1% Ag, катод — Al. Электролит содержит 200 *г/л* Zn с добавкой при т-ре ~40°, $D_к$ 10*а/дм²*. Ю. М.

19886. Получение никелевых порошков электролизом. Дроздов Б. В., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 1, 45—51

Получены порошки Ni(П) из электролитов состава (в *г/л*): 1) Ni 15—25 (в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$); NH_4Cl 40; NaCl 50—80 pH 6,5—7,2; т-ра 20—30°; $D_к$ 1000—5000 *а/м²*; 2) Ni 3—20($NiSO_4 \cdot 7H_2O$); $(NH_4)_2SO_4$ 20—80; pH 4,5; т-ра 30—40°; $D_к$ 1000—3000 *а/м²*; 3) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 1—4; NH_4NO_3 30; KNO_3 10; pH 4,0—4,5; т-ра 30—40°; $D_к$ 2000—4000 *а/м²*. Необходимая величина pH достигается добавлением NH_3. Поддержание постоянства состава электролита достигается выравниванием катодного и анодного выходов по току. Во избежание укрупнения частиц П, наблюдающегося при повышении т-ры электролита, применяется охлаждение катода. Через каждые 1—2 часа необходимо снимать П с катода. При соблюдении перечисленных условий получается никелевый П, не требующий измельчения. П промывается водой, сушится в закрытом сосуде. При работе наблюдается расслаивание электролита: верхний слой обогащается ионами аммония и обедняется Ni, а нижний слой — наоборот. Причина расслаивания — малая величина числа переноса тока ионами металла. Активный П обладает губчатой структурой. Активность П падает с увеличением содержания в нем окисной Cu и образованием пленки. Свежий П хорошо сохраняется в р-ре, pH которого <3—4. Ю. М.

19887. Заменители тринатрийфосфата, применяемые при обезжиривании паяных латунных деталей. Скворцов В. Н., Сазонова З. И., В сб.: Защита металлов от коррозии и образования накипи, М., Машгиз, 1953, № 24, 16—19

С целью замены дефицитного Na_3PO_4 проведена работа по подысканию его заменителей. Если допустим расход Sn 0,0002—0,0003 *г/сек*, то целесообразно производить электрохим. обезжиривание на катоде в р-ре состава (в *г/л*): Na_2HPO_4 42,4, NaOH 4,75, Na_2SiO_3 1, при 90—100°, напряжении 4—5 *в*, $D_к$ 5—12 *а/дм²*. Меньший переход Sn в обезжиривающий р-р дают хим. методы: погружение деталей в кашицу из $CaO + H_2O$ или $MgO + H_2O$, подогретую до 60—70°, с последующей протиркой нагретой кашицей. Н. О.

19888. История развития электролитического и химического полирования. Пиннер (The history of electrolytic and chemical polishing. Pinner R.), Electroplat. and Metal Spraying, 1954, 7, № 8, 295—298 (англ.)

Обзор. Библ. 11 назв. Е. З.

19889. Электролитическое травление металлов. Калоч (Elektrolytické moření kovů. Kaloč Jan), Hutník (Praha), 1954, 4, № 3, 75—77 (чеш.)

Описаны преимущества и недостатки электролитич. травления (ЭТ) и приведены различные способы катод-

XUM

ного и анодного ЭТ. При катодном травлении (КТ) в р-ре состава (в *г/л*): конц. H_2SO_4 10, конц. HCl 3, H_2O 100, NaCl ~20 и 0,1% соли Pb или Sn с анодами из Pb или кремнистого железа происходит осаждение Pb или Sn на участках металла, свободных от окислов, что предотвращает дальнейшее взаимодействие с кислотой, температура 70—80°, *D* 6—7 *а/дм²*, продолжительность травления *Z* до 10—30 мин. Если вместо H_2SO_4 применяется смесь молочной, соляной и щавелевой к-т, то травление продолжается 30 сек. и такая ванна пригодна для непрерывного травления. Щел. травление осуществляется в 40—50%-ном NaOH при 60—70°, *D* 6—8 *а/дм²*, напряжении 2—3 *в* или в ванне состава: 5% NaOH + 5% NaCN + 1% NaCl при 45°, *D* 3—4 *а/дм²*, при 2—2,5 *в*; изделие попеременно является анодом или катодом. ЭТ меди производится в 20%-ной H_2SO_4 при 60°, *D* 10—20 *а/дм²*, при 3,5—4 *в*, в течение 1—10 мин.; ЭТ латуней — в 20%-ной H_2SO_4 при 60°, 10 *а/дм²*, 1 *в*, 1—2 мин.; а ЭТ никелевых изделий производится в 20—25%-ной H_2SO_4 при нормальной т-ре, *D* 15—40 *а/дм²*, 60—15 секунд. З. С.

19890. **Результаты исследований состава электролитов для электрополировки. Бруйе, Эпельбуэн** (Deux nouveaux résultats relatifs à la composition des bains de polissage électrolytique. Brouillet P., Epelboin I.), Rev. métallurgie, 1954, **51**, № 10, 693—701 (франц.)

Выявление оптимальных условий электрополировки производилось путем исследования электрич. характеристик электролитич. ванны и состояния поверхности полируемых образцов. При применении катодов, поверхность которых превышает примерно в 100 раз поверхность анодов, кажущееся сопротивление *V/I* ванны и модуль импеданса *Z*, полученный наложением синусоидального тока с малой амплитудой на ток полировки, показывают максимум для одного и того же значения приложенного напряжения V_m, несмотря на то, что их абс. значения отличаются. Микроскопич. исследования образцов, полированных в H_3PO_4, $HClO_4$ и ее солях, показали, то оптимальные условия полировки соответствуют напряжению V_m. Механизм электрополировки, протекающей в ванне, содержащей анионы ClO_4^-, объясняется тем, что последние адсорбируются на поверхности электрода и образуют электрич. поле, способствующее переходу ионов металла в р-р. Наиболее выраженная адсорбция соответствует максим. *Z*, т. е. V_m. Электросопротивление р-ров с различным содержанием $(CH_3CO)_2O$ (99%) и $HClO_4$ ($d = 1{,}61$) имеет максимум при конц-ии $HClO_4$ 24%. Расчет показывает, что в этой смеси одной молекуле H_2O соответствует одна молекула $(CH_3CO)_2O$, поэтому можно предположить, что весь ангидрид переходит в к-ту по р-ции $(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$. При этом образуется безводн. р-р, чем объясняется максимум *V/I*. Образование адсорбционного безводн. слоя вызывается также гидратацией катионов, образующих металл, вследствие чего $V/I_{макс}$ зависит от природы полируемого металла. При замене $HClO_4$ ее солями часть воды расходуется также на гидратацию катиона в зависимости от его природы. В процессе работы ванны электрополировки абсорбируют пары воды из атмосферы, вследствие чего следует изолировать ванну от атмосферной влаги или добавлять р-ритель, содержащий пониженное кол-во H_2O; кроме того, возможно применение ванн на основе спиртовых р-ров солей хлорной к-ты, напр. $NaClO_4$ и $Mg(ClO_4)_2$. Определение *Z* и *V/I* позволило выявить также оптимальные условия электрополировки Ge и Pt. Удовлетворительные результаты получены при электрополировке Ge в насыщ. р-ре KF с добавкой глицерина, а также в смеси расплавленных хлоридов и фторидов. Для Pt дает удовлетворительные результаты полировка в конц. слабо подкисленных р-рах $CaCl_2$ (50% вес.), а также в смеси расплавленных NaCl-KCl или NaF-KF. Приведены микроснимки образцов Pt и Ge, полированных в указанных р-рах. Я. М.

19891. **Электролитическое полирование и корректирование электролита, содержащего хром. Зарецкий Е. М.**, Текстильная пром-сть, 1954, № 10, 36—38

При электролитич. полировании стали (ЭПС) в электролите, содержащем CrO_3, H_3PO_4 и H_2SO_4, Fe переходит в электролит преимущественно в виде Fe^{3+}. Накопление Cr^{3+} происходит за счет восстановления Cr^{6+} на катоде. Если предельное содержание Cr^{3+} достигается раньше предельного содержания Fe^{3+}, то процессы ЭПС и окисления Cr^{3+} проводят одновременно. С этой целью в ванне дополнительно устанавливают Pb-электрод и соединяют его через сопротивление, равное ≈ 0,5 *ом*, с положительным полюсом источника тока. При *D* на дополнительном аноде ≈ 0,6 *а/дм²* выход по току Cr^{6+} составляет ~70%. Исходя из скорости накопления Cr^{3+}, дается ф-ла расчета силы тока в цепи дополнительного анода, а также поверхности анода. Е. З.

19892. **Микрополировка. Бода, Хегедюш** (Mikropolirozás. Gyors anyagvizsgálatokkal a jobb minőségért. Boda Ferenc, Hegedűs Zoltán), Gep, 1953, **5**, № 8, 376—380 (венг.)

Для исследования кристаллич. структуры металлов предлагается метод электролитич. микрополировки. Преимущество этого метода заключается в том, что отпадает необходимость взятия пробы металла из готового изделия или полуфабриката, требуется менее тщательная механич. подготовка поверхности металла и значительно сокращается время испытания. Предложена схема установки для микрополировки. Электролиты и режимы для микрополировки некоторых металлов и сплавов следующие: сталь 40 *мл* $HClO_4$ (уд. в. 1,2) + 20 *мл* х. ч. глицерина + 140 *мл* C_2H_5OH. Чугун — тот же электролит с небольшой добавкой бензола. Мягкие стали полируют при силе тока 100—130 *ма* в течение 12—20 сек. Латунь, бронзы, медь, алюминиевые бронзы — 100 *мл* H_3PO_4 (уд. в. 1,71) + 170 *мл* H_2O или 37 *мл* H_3PO_4, 63 *мл* абс. этилового спирта. Качество электрополировки в свежем электролите хуже, чем в проработанном (для 1-го электролита); во втором электролите хорошие результаты получаются сразу же после приготовления. Полировка осуществляется при силе тока 110—300 *ма* в течение 20—120 сек. Al — 60 *мл* метилового спирта + 40 *мл* диэтиленгликольмонобутилового эфира + 10 *мл* конц. $HClO_4$. Al-сплавы можно полировать в электролитах, которые применяют для сталей. Сила тока 55—120 *ма*, время 5—15 сек. Сплавы Mg — 37 *мл* H_3PO_4 (уд. в. 1,71), обогащенной маннитом, +63 *мл* абс. спирта. Сила тока 40—60 *ма*, время 6—12 сек. П. Щ.

19893. **Усовершенствованный метод электрополировки микрообразцов. Ханчер** (An improved method for routine electrolytic polishing of micro-specimens. Hancher R. L.), Metallurgia, 1954, **49**, № 291, 47—51 (англ.)

Механизм электрополировки стали рассматривается с точки зрения образования на анодной поверхности вязкой пленки, обладающей заметным сопротивлением. Сопротивление пленки создает кажущееся повышение сопротивления электролита и приводит к образованию максимума на кривой «сопротивление — напряжение». Приводятся кривые, полученные при электрополировке различных сталей в электролитах с $HClO_4$. Описана установка для электрополировки. Е. Д.

19894. **Электролитическая полировка сварных швов на малоуглеродистых низко- и среднелегированных сталях. Россошинский А. А., Парфесса Г. И.**, Автомат. сварка, 1955, № 5, 83—84

19895. Анодирование металлов и окраска. Брешани (L'ossidazione anodica e la coloritura. Bresciani Lino), Elettrificazione, 1953, **4**, № 8, Suppl. Elettrochimica, 1—3 (итал.)

Приведена таблица основных характеристик 34 органич. и неорганич. красителей для анодированных металлов и описано их применение. З. С.

19896. Анодная поляризация в растворах силикатов и химизм образования пленки при анодно-механической обработке. Дезидерьев Г. П., Березина С. И., Изв. Казанск. фил. АН СССР, сер. хим. наук, 1955, № 2, 53—61

Исследовался механизм процесса образования, пленки на аноде при электролизе р-ра силиката Na, применяемого в качестве жидкости при анодно-механич. обработке металлов. Образование на аноде геля кремневой к-ты при этом процессе обусловлено понижением pH электролита в анодной области, связанным с разрядом OH^-. Осаждение геля на аноде начинается при pH ~9 и идет тем интенсивнее, чем выше плотность поляризующего тока. Чем выше модуль силиката (M-SiO_2/Na_2O), тем выше анодная поляризуемость и тем выше изолирующие свойства образующихся силикатных пленок. Таким образом, свойства пленки определяются составом р-ра, режимом электролиза и в конечном счете изменениями конц-ий в околоанодной области. П. Щ.

19897. Современная практика гальванопокрытия. Серебрение. Раунд (Modern plating practice. Silver plating. Round J. W.), Prod. Finishing, 1954, **7**, № 6, 58—62, 132 (англ.)

Рассматриваются оборудование, применяемое при серебрении (С), материалы для изготовления и футеровки ванн, хим. состав анодов и электролитов, и режим работы ванн. Разбираются методы контроля состава электролитов и качества покрытий. Излагаются способы подготовки поверхности деталей перед блестящим С. Непосредственное осаждение Ag производится на Cu и латунь. При С стали наносят подслой Cu из цианистого электролита. Al перед С обрабатывают в цинкатном р-ре. Е. З.

19898. Периодическое изменение направления тока при электроосаждении сплавов Cu = Pb. Хови, Гриффин, Крон (Periodic current reversal in plating copper-lead alloys. Hovey Nelson W., Griffin John L., Krohn Albertine), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 8, 470—473 (англ.)

Изучение различных методов электроосаждения Cu-Pb-сплавов показало, что наиболее пригодным является электролит состава (в *г/л*): NaOH 40, NaCN 147, $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 211,7, CuCN 150,6, $Pb(C_2H_2O_2)_2 \cdot 3H_2O$ 75,9. Сплавы, осажденные из свежеприготовленного электролита данного состава, без изменения направления тока (ИНТ) содержат ~70% Cu, но осадки имеют большие внутренние напряжения. Для улучшения качества осадков было предложено применение периодич. ИНТ, что задерживает появление наростов на покрытиях. При увеличении анодного периода тока увеличиваются содержание Cu и гладкость поверхности. Поляризация уменьшается с увеличением анодного периода тока. П. Ц.

19899. Характеристика, составы и преимущества борфтористоводородных электролитов. Рози (Caratteristiche, composizione e vantaggi dei bagni al fluoborato, Rosi Dino), Galvanotecnica, 1954, **5**, № 10, 225—229 (итал.)

Борфтористоводородные электролиты (БФЭ) отличаются простотой приготовления, высокой стабильностью, хорошей проводимостью, высоким выходом по току и обеспечивают мелкозернистое покрытие. БФЭ применяются при нанесении покрытий из Cd, Ni, Pb, Cu, Sn и Zn. Составы ванн (в *г/л*) и режимы для: кадмирования $Cd(BF_4)_2$ 210, $NaBF_4$ 25, H_3BO_3 25, натриевая соль нафталино-серной к-ты 1, pH 4—4,6, т-ра 20—35°, *D* — 3—6 *а/дм²*, напряжение 4—6 *в*, анод — чистый Cd; для никелирования (в *г/л*): $Ni(BF_4)_2$ 300, H_3BO_3 30, pH 2,7—3,5, т-ра 50—60°, *D* 4— 10 *а/дм²*, напряжение 3—5 *в*, анод — чистый Ni; для свинцевания (в *г/л*): 42%-ная HBF_4 320, 2 $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 130, животный клей 0,2—5, pH 1—1,5, т-ра 25—35°, *D* 1—8 *а/дм²*, напряжение 3—5 *в*, анод — чистый Pb; для меднения (в *г/л*): $Cu(BF_4)_2$ 224, pH 0,8—1,4, т-ра 25—75°, уд. вес 21—22° Bé при 25°, *D* 7,5—12,5 *а/дм²*, напряжение 3—5 *в*, анод — электролитич. Cu; для лужения (в *г/л*): $Sn(BF_4)_2$ 200, HBF_4 50, H_3BO_3 25, животный клей 6, бетанафтол 1, pH 0,2, т-ра 20—35°, уд. вес. при 25° Bé 21—23, *D* 2,5—12,5 *а/дм²*, напряжение 1—3 *в*, анод — чистое Sn. Н. Д.

19900. Блестящее цинкование. Роггендорф (Glanz — Zinkbäder. Roggendorf W.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, **46**, № 9, 429—432 (нем.)

Рассматриваются способы получения блестящих Zn-осадков в процессе электролиза и методы последующей обработки матовых Zn-осадков с целью придания им красивого внешнего вида и лучшей коррозионной стойкости (хроматирование). З. С.

19901. Гальванические покрытия алюминия и его сплавов. Ильин В. А., Материалы по обмену передов. опытом и науч. достиж. в мед. пром-сти, 1955, № 1, 60—64

Описан технологич. процесс никелирования Al и его сплавов без нанесения Cu-подслоя в цианистой ванне. Al-детали после обезжиривания, травления и цинкования (погружением в цинкат Na) опускаются под током в Ni-электролит, отличающийся высоким содержанием $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (100—120 *г/л*) и высоким pH (5,6—5,8). Начальная *D* = 1 *а/дм²*, через 10 мин. она снижается до 0,5—0,8 *а/дм²*. Последующее нанесение Cr-слоя не вызывает отслаивания или вздутий. З. С.

19902. Гальванические покрытия алюминия и его сплавов. Ильин В. А., Мед. пром-сть СССР, 1955, № 2, 12—15

Для защиты деталей из Al и его сплавов от коррозии разработан технологич. процесс никелирования Al-изделий. Покрытие наносится непосредственно на детали без предварительного цианистого меднения. Прочное сцепление Ni-покрытия с Al позволяет осуществить хромирование по Ni-подслою. И. Б.

19903. Электролитическое никелирование и его применение. Мастаи (Nichelatura elettrolitica e sue applicazioni. Mastai Gianni), Elettrificazione, 1954, **5**, № 10, 9—11 (итал.)

Для получения Ni-покрытий высокой твердости и коррозионной стойкости рекомендуются ванны составов: (в *г/л*): 1) $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 240, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 45, H_3BO_3 30, pH 4,5—60, *D* 4,3—6,5 *а/дм²*, т-ра 45—70°; 2), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 300, H_3BO_3 30, *D* 2,5—10 *а/дм²*, pH 2,0, т-ра 60°; 3) $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 200, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 175, H_3BO_3 30, pH 2,7—3,5, *D* 4,6 *а/дм²*, т-ра 50—60°; 4) $Ni(BF_4)_2$ 300, H_3BO_3—30; pH 2,7—3,5, т-ра 50—60°, *D* 4,6 *а/дм²*; 5) ванна для получения толстых покрытий Ni : $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 180, NH_4Cl 6, H_3BO_3 30, pH 5,6—5,9, *D* 1—2 *а/дм²*, т-ра 45—60°; 6) ванна для блестящего никелирования: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 240; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 30, H_3BO_3 30, $CoSO_4$ 2,5, $(CH_3COO)_2Ni$ 45, ангидрид муравьиной к-ты 2,5, $(NH_4)_2SO_4$ 0,75, pH 4, *D* 4,6 *а/дм²*, т-ра 60—70°. Н. Д.

19904. Корректирование электролитов блестящего никелирования. Лабутин В. П., Обмен техн. опытом Всес. проектно-технол. ин-та, 1955, № 3, 30—35

Описано корректирование электролита (Э) блестящего никелирования. Показано, что добавки 2,6

XUM

(или 2,7)-нафталиндисульфокислоты (I) и формалина (II) расходуются по мере работы Э пропорционально. Содержание II в Э определяется иодометрически. При корректировании I добавляется в кол-ве 40% от вводимого по расчету II. С. К.

19905. Хромирование изделий из магния.— (Magnesium castings-chromium plated.—), Light Metals, 1955, **18**, № 203, 56, 57 (англ.)

Описывается процесс получения Cr-покрытий на изделиях из Mg. После предварительной обработки они покрываются тонким слоем Cu в цианистой Cu-ванне с добавками K — Na-соли виннокаменной к-ты, затем меднятся в пирофосфатном электролите, никелируются, хромируются. Приводятся рецепты и режимы работы всех ванн. И. Е.

19906. Хромовые покрытия без трещин.— (New process produces crack-free chromium.—), Chem. Engng, 1955, **62**, № 8, 230 (англ.)

19907. Блескообразующие добавки в электролите, состоящем из сернокислого олова и серной кислоты. Дишер, Матерс (Brightening agents for tin-II sulfate-sulfuric acid electrolyte. Discher C. A., Mathers F. C.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 7, 387—389 (англ.)

Изучение блескообразующих добавок в электролите, содержащем $SnSO_4$ и H_2SO_4, показало, что наилучшие результаты дали добавки древесной смолы, так называемой ПТ, полученной при разрушительной перегонке сахаридов. Осадки, полученные из этих р-ров, обладают хорошим сцеплением, мягки, ковки и имеют блестящую зеркальную поверхность. Оптимальный состав ванны (в *г/л*): $SnSO_4$ 100, H_2SO_4 100, октиловый спирт (реагирующий с H_2SO_4 с образованием сульфированного эфира) 10; древесная смола ПТ 8. Уменьшение конц-ии $SnSO_4$ ниже 50 *г/л* приводит к получению матовых осадков. Содержание H_2SO_4 может колебаться в пределах 50—120 *г/л*. Кол-во октилового спирта, используемого для получения эфира, находится в пределах 5—15 *г/л*, конц-ия выше 20 *г/л* приводит к получению твердых, серых, полосатых осадков. Конц-ия ПТ не должна быть выше 8 *г/л*. Кол-во ПТ определяется по внешним признакам, а именно: р-р, дающий блестящие осадки имеет темно-коричневый цвет, р-р соломенно-желтого цвета дает матовые осадки. При уменьшении конц-ии спирта р-р перестает пениться и уменьшается его способность растворять ПТ. Т-ра ванны 5—65°, $D \leqslant 12$ *а/дм²*, при перемешивании возможно увеличение *D*. Катодный выход по току (проверен на 25 опытах) равен 98%. Блестящие осадки получены на стали, меди, бронзе, латуни и чугуне. Твердость осадков увеличивается с увеличением блеска. П. Ц.

19908. Гальванические оловянные покрытия. Кейсселиц (Balvanische Zinn-Überzüge. Keysselitz B.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, **46**, № 5, 209—216 (нем.)

Описаны различные способы лужения, основные электролиты и электролитич. произ-во белой жести. С. К.

19909. Электролитическое свинцевание. Джаннаттазио (Bagni per la piombatura elettrolitica. Giannattasio E.), Elettrificazione, 1954, 5, № 9, Electtrochimica, 1—3 (итал.)

Для свинцевания рекомендуются электролиты следующего состава (в *г/л*): 1) Pb 75, H_2SiF_6 связанная 65,3, $H_2SiF_{6своб}$ 82,2, желатин *D* 0,5—2 *а/дм²*, напряжение 0,1—0,25 *в*, расстояние между электродами 10 *см*, выход по току 98—99%; 2) $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 190, 50%-ная HF 300, H_3BO_3 140, желатин 6,2, pH 2, *D* 2 *а/дм²*, напряжение 0,3, выход по току 100%. Н. Д.

19910. Катодная поляризация при осаждении сплавов молибдена с металлами группы железа из водных цитратно-аммиачных электролитов. Францевич-Заблудовская Т. Ф., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 7, 700—710

Компенсационным методом исследована катодная поляризация (КП) при осаждении Ni, Fe, сплавов Mo с Fe, Ni и сплавов Ni с Fe, из лимонно-аммиачных (I) р-ров (об условиях осаждения см. РЖХим, 1954, 46980). Показано, что КП при выделении Ni из р-ров I значительно отрицательнее, чем из аммиачных и почти на 0,3 *в* превышает КП Ni для сернокислых р-ров. Выделение сплавов Ni с Mo сопровождается значительным снижением КП по сравнению с осаждением чистого Ni (до 200 *мв*). КП при выделении Fe из р-ров I на 0,228 *в* отрицательнее, чем из сернокислых р-ров, причем на поляризационных кривых, снятых как в свежеприготовленных электролитах, так и в р-рах суточной давности, наблюдаются участки, соответствующие промежуточному восстановлению Fe. При осаждении сплава Mo-Fe деполяризация вначале мала и возрастает с *D*. При осаждении сплава Fe-Ni на поляризационных кривых наблюдается несколько перегибов, соответствующих промежуточному восстановлению Fe, выделению чистого Fe и, наконец, выделению сплава Fe-Ni, причем деполяризация при этом не наблюдается. Наличие деполяризации при осаждении Ni-Mo-сплавов связано, по мнению автора, с высокой энергией связи кристаллич. решетки Mo-сплавов (стабилизация решетки Ni и Fe вследствие заполнения вакансий в *d*-слое электронами Mo). Большая деполяризация для Ni-Mo-сплава по сравнению с Fe-Mo-сплавом объясняется автором как следствие различного кол-ва вакантных мест в *d*-слое Ni и Fe. З. С.

19911. Осаждение бронзы электролитическим путем. Лоуэнхейм (Bronze plating: why and how. Lowenheim Frederick A.), Metal Finish, 1955, **53**, № 7, 51—52, 58 (англ.)

Бронза электролитич. путем осаждается из ванны состава (в *г/л*): KCN 64,5, CuCN 28,5, KOH 10,5, $K_2Sn(OH)_6$ 35,2, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 45; т-ра 68—3°; $D_к$ 2—10 *а/дм²* $D_а$ 2—3 *а/дм²*; аноды — медные. При $D_к$ 3 *а/дм²* скорость осаждения составляет 0,0125 *мм* за 17 мин., при *D* 10 *а/дм²* такая толщина осадка может быть достигнута за 7—8 мин. Применение бронзового подслоя при никелировании или никелировании с хромированием дает хорошие результаты. Бронза с содержанием Sn 10—12%, получаемом при указанной рецептуре, заменяя Cu в качестве подслоя в системе Cu — Ni — Cr, значительно снижает расход Ni. П. П.

19912. Изготовление деталей методом гальванопластики. Горшкова А. Н., Технол. трансп. машиностроения, 1955, № 4, 22—24

Описано изготовление детали кипятильника цельнометаллич. вагона — медного стаканчика — гальванопластич. методом с применением формы для наращивания из стали марки 1Х18Н9Т. Затяжку вели при $D = 0,5—0,8$ *а/дм²*, наращивание — при $D = 5$ *а/дм²* в электролите состава (в *г/л*): $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 200, H_2SO_4 50, C_2H_5OH 8; т-ра 16—20°, без перемешивания. С. К.

19913. Химические и электрохимические способы снятия гальванических покрытий. Мюллер (Die Entfernung galvanischer Überzüge auf chemischem und elektrolytischem Wege. Müller Erwin), Draht, 1954, **5**, № 10, 379—382 (нем.)

Рассматривается снятие недоброкачественных Cr-, Ni-, Pb-, Sn-, Zn-, Cd-, Ag- и Cu-покрытий (П), а также благородных металлов со стали, Al, Zn и Cu. Один из способов снятия Cu со стали предусматривает обработку при 80—90° в р-ре, содержащем ~100 *г/л* NaOH + Na_2S с последующим растворением об-

разующегося Cu_2S в 6%-ном р-ре NaCN. Снятие Cu-покрытия на аноде проводится при $D_a = 2$ *а/дм²* в р-ре, $NaNO_3$ 180 *г/л*, при 20°. Cu, Ni, Zn и Ag, нанесенные на Al, растворяют в конц. р-ре HNO_3 (уд. в. 1,48), к которому при снятии Cr добавляют 10 *мл* 20%-ного р-ра $HClO_3$. При наличии подслоя Cu удаление Ni с Zn производится в 50—93%-ном р-ре H_2SO_4. Ni и Ag, нанесенные на Cu, растворяют при 90° в смеси конц. H_2SO_4 и HNO_3. Электролитич. снятие Cu, осажденной на Zn непосредственно или с подслоем Ni, осуществляют при 20° и $D_a = 2$ *а/дм²* в р-ре, содержащем 120 *г/л* $Na_2S \cdot 9H_2O$. Е. З.

19914. **Новый прибор для измерения напряжений в гальванических осадках. Кушнер** (A new instrument for measuring stress in electrodeposits. Kushner Joseph B.), Plating, 1954, **41**, № 10, 1146—1153 (англ.)

Описывается прибор для измерения напряжений, представляющий собой плоский диск, укрепленный спец. кольцом и болтами к чашеобразному основанию, внутри которого находится подкрашенная жидкость, связанная с капиллярной трубкой, частично заполненной этой жидкостью и воздухом. Диск служит катодом. Вся эта система погружается в электролит. Спец. изолирующая прокладка предохраняет смешивание жидкости в чашеобразном основании прибора с электролитом. Изменение уровня жидкости в капилляре показывает величину прогиба диска под действием напряжений, возникающих в осадке в процессе электроосаждения. Величина напряжений в осадке определяется по ф-ле: $S = (Q \cdot A^2 \cdot \Delta L)/(L \cdot h \cdot t \Delta L')$, где $Q = 0{,}036$ $G_p \cdot i$, Q — однородное известное давление на диск, G_p— уд. вес р-ра электролита, i — глубина погружения прибора в электролит, A— радиус диска, ΔL — изменение уровня жидкости в капилляре, вызванное изгибом диска под действием напряжений в осадке, $\Delta L'$ — изменение уровня жидкости в капилляре, соответствующее Q, h— толщина подложки, t — толщина осадка. Приводятся эксперим. данные по измерению этим прибором напряжений в Ni-осадках на Cu-подложке. Результаты измерения напряжений этим прибором сравнивались с результатами, полученными с помощью винтового контрактометра. Расхождение между измерениями обоими приборами не превышало 3%. В. М.

19915. **Спектральный метод определения толщины гальванических покрытий. Борзов В. П., Ильина Е. В.,** Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 3, 327—331

Скорость изменения интенсивностей спектральных линий покрытия (П) и основы зависит от толщины П, силы тока разряда и других факторов. Для определения толщины П необходимо иметь набор эталонов с известными толщинами данного П. Можно также пользоваться методом постоянного градуировочного графика. Было исследовано 10 видов однослойных и 2 вида многослойных П. Правильность результатов подтверждалась параллельным определением толщины П капельным методом и методом взвешивания. И. Б.

19916. **Контроль толщины пассивированных цинковых покрытий. Гольдштейн М. Е.,** Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 2, 204

Толщину цинковых покрытий после хроматной пассивации следует контролировать электромагнитным методом, так как капельный и струйно-периодический дают неустойчивые и завышенные на 15—100% результаты. В. П.

19917. **Технические проблемы в гальванических цехах. (Электролиты, применяемые для покрытий в барабанах.) Холс** (Technical problems in the finishing shop. (Barrel plating electrolytes). Halls E. E.), Prod. Finishing, 1954, **7**, № 4, 72—82, 118 (англ.)

Рассмотрены вопросы, связанные с режимом работы и рецептурой электролитов для различных гальванич. покрытий деталей в барабанах (цинкование, никелирование, лужение, кадмирование, меднение, серебрение, золочение). Я. Л.

19918. **Использование полуавтоматической линии для нанесения покрытий. Стоддард Т.** (The use of semi-automatic plating lines. Stoddard Thomas), Electroplat. and Metal Spraying, 1954, **7**, № 9, 336—338 (англ.)

Описана полуавтоматич. линия для нанесения на детали из латуни и цинкового литья Cu-Ni-Cr-покрытия. В течение 2,5 мин. толщина Cr-слоя достигает 0,00038—0,0005 *мм*. П. Ц.

19919. **Оборудование для гальванотехники. Сравнение металлических выпрямителей и генераторов. Тейлор** (Supplies for electro-plating. Metal rectifiers and motor generators compared. Taylor D. W.), Electr. Times, 1955, **127**, № 3306, 457—458 (англ.)

19920. **Получение циркония электролизом расплавленных солей. III. Расширение масштабов развития электролитического способа получения циркония из K_2ZrF_6. Рейнс, Телман, Стейнберг, Уэйнер** (The extractive metallurgy of zirconium by the electrolysis of fused salts. III. Expanded scale process development of the electrolytic production of zirconium from K_2ZrF_6. Raynes Bertram C., Thellmann Edward L., Steinberg Morris A., Wainer Eugene), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 3, 137—144 (англ.)

Излагаются результаты электролиза K_2ZrF_6 в расплавленном NaCl с получением 1,3—1,8 *кг* Zr и в более крупном масштабе с получением 13,5—18,0 *кг* Zr за одну операцию. Электролизер на 1,3—1,8 *кг* Zr представляет железный, термически изолированный кожух, внутри которого помещен графитовый тигель, являющийся ванной для расплава и анодом, а также элементом сопротивления для переменного тока в период расплавления NaCl. Электролизер покрыт подвижной крышкой, через которую в ванну вводятся катоды. Операция получения Zr разбита на четыре этапа: 1) расплавление гранулированного NaCl в графитовом тигле переменным током мощностью 24 *кв* и растворение сухого K_2ZrF_6 в расплаве; 2) предварительный электролиз при 830—850° с применением графитового катода для удаления металлич. примесей и влаги; 3) электролиз с целью получения Zr на стальном катоде при 5—6 *в* и *D* 300—400 *а/дм²*; 4) извлечение катода с выделившимся на нем Zr после предварительного охлаждения катода до комнатной т-ры. Вся работа проводится в атмосфере аргона. Выход Zr по току в опытах колебался в пределах 45—65%. Описанный способ обеспечивает получение Zr в кол-ве 1,8—2,7 *кг/час*, равной производительности промышленного способа термич. восстановления $ZrCl_4$ магнием. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 46981. Г. З.

19921 К. **Химия для гальваностегов. Корректировка и исследование ванн. Энгеллендер** (Chemie für Galvaniseure unter besonderer Berücksichtigung der Badkorrektur und Baduntersuchung. Engelländer K. Saulgau/Wttbg, Leuze, 1955, 100 S., 34 Abb. 30 Tab., 5.90 DM) (нем.)

19922 Д. **Исследование электродных процессов при осаждении сплава олово-никель. Тютина К. М.**

XUM

Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955.

19923 П. Способ электрофоретического покрытия металлических деталей. Лёпп, Нильш (Verfahren zur elektrophoretischen Bedeckung von Metallteilen. Löpp Edmund, Nielsch Walter) [C. Lorenz A.-G.]. Пат. ФРГ 884387, 27.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 23, 5146—5147 (нем.)]
Патентуется способ нанесения изоляционных, эмиссионных, флуоресцентных покрытий и чернения металлич. частей электрич. разрядных сосудов. После электрофореза с поверхностей, не подлежащих обработке, покрытие удаляется с помощью обратного тока. Я. М.

19924 П. Хлорная электролитическая ванна. Гроб-Росье (Chloralkali-Elektrolysenzelle. Grob-Rossier Louis). Швейц. пат. 297829, 16.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1818 (нем.)]
Электролиз осуществляется в ваннах с Hg-катодом на нагрузку 50 000—200 000 *а*. Дно ванн разделено на отдельные продольные части, представляющие в электрич. отношении одно целое. Продольные части отделены друг от друга хлоростойкими перегородками, вставляемыми в вырезанные в дне ванны пазы. Г. В.

19925 П. Способ получения чистых щелочей (Verfahren zur Herstellung von reinen Alkalihydroxyden) [L. von Roll A.-G.]. Швейц. пат. 296656, 1.05.54 [Chimia, 1954, **8**, № 10, 244 (франц.)]
Чистые щелочи получают электролизом в сосуде с ртутным катодом и разложением амальгамы. Последнюю сначала промывают р-ром щелочи определенной конц-ии. Д. С.

19926 П. Электролизер (Electrolytic cell) [Bamag-Meguin A.-G.]. Австрал. пат. 160954, 24.02.55
Патентуется ванна для электролиза р-ров солей щел. металлов с ртутным катодом и анодом, расположенными горизонтально или наклонно под острым углом к горизонту, причем анод для увеличения активной поверхности имеет части, выступающие над горизонтальной или наклонной плоскостью. Г. В.

19927 П. Электрод (Electrode) [Bagmag-Meguin A.-G.]. Австрал. пат. 160956, 24.02.55
Патентуется электрод типа проточного Hg-катода, которому в целях увеличения активной поверхности придается негладкая форма. Для этого он составляется из большого числа пластин (П), отделенных друг от друга дистанционными прокладками (ДП), образующими углубления. П и ДП связаны планкой, которая также соединяет П с токоподводом. П и планка выполняются из материала, устойчивого по отношению к электролиту. Углубления между соседними П имеют малую поверхность и различный наклон. Г. В.

19928 П. Ванна для электролиза растворов силикатов щелочных металлов (Apparatus for the electrolysis of alkali metal silicate solutions) [Regie Nationale des Usines Renault]. Англ. пат. 711111, 23.06.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, part 12, ii704 (англ.)]
Ванна состоит из концентрически расположенных электролизера и разлагателя амальгамы. Циркуляция Hg осуществляется насосом, погруженным в ртуть и приводимым в движение валом, проходящим через электролит. Электролизером служит внутреннее отделение ванны. Г. В.

19929 П. Электролизер. Муллер (Electrolytic cell. Muller Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer]. Канад. пат. 502602, 18.05.54
Патентуется процесс получения растворимых в воде хлоратов путем электролиза водн. р-ров хлоридов, включающий электролиз хлоридов и частичное обратное восстановление соответствующего растворимого в воде хлората. При электролизе используются охлаждаемые изнутри полые графитовые аноды, сделанные водонепроницаемыми путем пропитки инертным в-вом, и катоды из сплава Ni-Cr; $D_а$ 0,02—0,15 *а/см²*. И. Е.

19930 П. Ванна для электрополировки металлов. Дармуа, Эпельбуан (Perfectionnements aux bains de polissage électrolytique des métaux. Darmois Emile Eugène, Epelboin Israël). Франц. пат. 1027550, 12.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 45, 10337—10338 (нем.)]
Ванна для электрополировки металлов представляет собой р-р солей в уксусной к-те или в этиловом или метиловом спирте, напр. р-р перхлората в 82—95%-ной CH_3COOH или в 80—90%-ном спирте. Е. Д.

19931 П. Процесс и состав для электрополировки нержавеющей и обычной сталей. Гамбл (Process and composition for electropolishing stainless iron and steel. Gamble Terry S.). Пат. США 2692853, 26.10.54
Патентуемый электролит содержит H_2SO_4, H_3PO_4, H_2O, небольшое кол-во гуминовой к-ты (I) и солей щел. металлов гуминовой к-ты (II). Присутствие I и II позволяет производить полировку в широком диапазоне конц-ии электролита, т-ры и *D*. Е. Д.

19932 П. Нанесение гальванического покрытия на алюминий или его сплавы. Влк (Electroplating of aluminium or its alloys. Vlk Hubert). Англ. пат. 710758, 16.06.54 [Prod. Finishing, 1954, **7**, № 8, 114 (англ.)]
Патентуется способ предварительной катодной обработки Al или его сплавов в р-ре, содержащем цианид щел. металла, NaOH, Na_2CO_3 и $Zn(CN)_2$, в течение 5—60 сек. при напряжении 2—10 *в* и *D* 9,7—49 *а/дм²*. Применяют Cu- или Ni-аноды. Е. З.

19933 П. Процесс электрохимической заточки инструментов, напильников, сверл, резцов. Щерб (Procédé de traitement électrochimique des outils de coupe, limes, forets, burins, émoussés, pour leur faire recouvrer leur tranchant et leut dureté. Scherb August). Франц. пат. 1024409, 1.04.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 45, 10338 (нем.)]
Для электрохим. заточки режущих инструментов применяется электролит состава (в %): конц. H_2SO_4 40—50, HCl 40—60, HNO_3 10—30, определенное кол-во «Феррозоля», состоящего из окислов Fe; т-ра 30—50°. Е. Д.

19934 П. Блестящее серебрение из щелочных цианистых ванн. Крансберг, Ван-Остерхаут (Verfahren zum Abscheiden glänzender Silberüberzüge aus alkalischen Cyanidbädern. Cransberg Rolf, Van Oosterhout Hendrikus Andreas) [N. V. Metallic Industry]. Пат. ФРГ 917584, 6.09.54 [Metalloberfläche, 1954, **8**, № 11, B 174 (нем.)]
Добавление в цианистый электролит для серебрения блескообразующего в-ва «тиотиазолидона» (I) или его производных в конц-ии от 50 до 200 *мг/л* позволяет получать при $D_к$ до 2,5 *а/дм²* и перемешивании покрытия с высоким блеском, не склонные к отслаиванию. Особенно рекомендуется добавка «роданинрот», представляющая собой тримерную форму I. Ю. М

19935 П. Добавки к электролитам для меднения. Уэрнлунд (Addition agent for copper plating. Wernlund Christian J.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2701234, 1.02.55
Патентуется медный цианистый электролит с добавкой 0,005—0,5 *г/л* водорастворимых селенатов и селенитов и 0,025—50 *г/л* соли щел. металла α-нафталинсульфокислоты с применением периодич. реверсирования тока. Катодный период 15—150 сек.; анодный 2 сек. $D_к$ должна быть на 10% выше $D_а$. Интенсивность

ХИМ

перемешивания должна соответствовать протеканию электролита по катодной поверхности со скоростью 3,0—300 *м/мин*. В. П.

19936 П. Состав и метод электроосаждения цинка (Compositions and method for electroplating zinc) [Poor and Co.]. Англ. пат. 693607, 1.07.53 [Electroplat. and Metal Spraying, 1953, **6**, № 11, 433 (англ.)

Добавка для получения блестящих Zn-осадков из сернокислого электролита готовится смешением 3,6 *кг* Na-соли сульфированного лигнина (pH — 7), 0,7 *кг* черной патоки и 656 $см^3$ CF_3COOH, растворенных в 682 *л* горячей воды. Электролит для осаждения Zn содержит (в *г/л*): $ZnSO_4$ 100, глюконат Zn 5—40, $Al_2(SO_4)_3$ 1—15 и блескообразующая добавка 1—80 $см^3/л$. З. С.

19937 П. Никелирование. Блэкберн (Nickel plating. Blackburn Newell F.) [The Pennsylvania Salt Manufacturing Co.]. Пат. США 2664392, 29.12.53

Патентуется метод блестящего никелирования из фторборатного Ni-р-ра, содержащего небольшие кол-ва сульфированного хинидина и бензосульфимида. В. П.

19938 П. Способ никелирования без никелевых анодов. Кутцельнигг, Ландверман (Verfahren zum Vernickeln ohne Nickelanoden. Kutzelnigg Artur, Landwehrmann Günther) [Dr. Hesse und Cie, Spezialfabrik für Galvanotechnik]. Пат. ФРГ 925264, 17.03.55

Патентуется способ никелирования с применением анодов из легкого металла (Al), помещенных в диафрагмы из обожженной глины. Патентуется также применение добавок солей винной к-ты и чехлов из ткани на диафрагмах. С. К.

19939 П. Никелевые аноды. Чоп (Nickel anodes. Tschop Harry Edwin) [The International Nickel Co. of Canada]. Канад. пат. 492446, 28.04.53

Патентуются способы электролитич. изготовления активных Ni-анодов (А) для гальваностегии, обладающих хорошей и равномерной растворимостью и дающих небольшое кол-во шлама при растворении. А имеют микрокристаллич. структуру и содержат ~0,01—0,25% S, которая осаждается из никелевого электролита, содержащего соединение, полученное из сульфокислот или сульфонатов. А включают добавку по крайней мере одного из нижеперечисленных металлов: Cu, Zn, Sn, Pb, Fe. А могут получаться из нерастворимого электроосажденного Ni, они имеют толщину ≥ 6,4 *мм*, размер зерен, превышающий длину световой волны, содержат небольшие кол-ва Co и случайные загрязнения, не уменьшающие их растворимости. Приводится также способ получения А электролизом водн. р-ра, содержащего, по крайней мере, одну соль Ni ($NiSO_4$ или $NiCl_2$) и одно растворимое органич. соединение из числа сульфонатов или сульфокислот. Ni осаждается на первичной пластине до толщины осадка ≥ 4,8 *мм*. Я. Л.

19940 П. Производство никелевых анодов для гальваностегии. Уэйт (Manufacture of nickel anodes for electroplating. Waite Virgil H.) [The McGean Chemical Co.]. Канад. пат. 500934, 23.03.54

Патентуется способ произ-ва Ni высокой чистоты с хорошей анодной растворимостью из грязного Ni, содержащего не желательный при изготовлении Ni-анодов компонент (Cu, Te), электролизом р-ра сульфата Ni, к которому в соответствующей пропорции добавляется растворимое в этом р-ре соединение, содержащее S, в котором S, по крайней мере частично, находится в форме, способной к совместному электроосаждению с Ni в условиях, способствующих улучшению растворимости Ni. Осаждение на катоде вышеуказанного компонента полностью предотвращается. Образуется катодный осадок Ni в активной или хорошо растворимой форме, содержащий S в небольшом, но достаточном для улучшения растворимости кол-ве. В качестве соединения, содержащего S, может вводиться органич. соединение — производное сульфирования соединения арила, полученного из группы, содержащей бензол, толуол, аминофенол и нафталин. Я. Л.

19941 П. Способ соединения Al со сталью. Шефер, Сернесс, Моррисон (Method of bonding aluminum to steel. Schaefer Ralph A., Cerness Joseph F., Morrison Wilbert H.). Пат. США 2687565, 31.08.54

Получение биметалла состоит в электроосаждении слоя металла из группы Fe или его сплавов с содержанием Co ≥ 50%, покрытии Hg пока 1-й слой не успел окислиться и заливки Al. С. Ф.

19942 П. Способ нанесения твердого Cr-покрытия на Al и Al-сплавы, в особенности на сплавы, содержащие Mg. Франц (Verfahren zur Herstellung starker Chromüberzüge auf Aluminium und Aluminiumlegierungen, insbesondere von magnesiumhaltigen Aluminiumlegierungen. Franz Alfred), [Deiner und Co., Spezialbetriebe für Galvanotechnik]. Пат. ФРГ 919450, 23.10.54 [Metall, 1954, **8**, № 23/24, 959 (нем.)]

Патентуемый способ заключается в том, что изделия после обычной подготовки выдерживаются сначала в ванне для хромирования без тока, вслед за чем ток медленно поднимается от нуля до нормальной плотности. М. Ш.

19943 П. Процесс непосредственного электролитического хромирования алюминия и его сплавов. Одюбер, Бонме (Procédé de chromage électrolytique direct sur l'aluminium et ses alliages. Audubert R., Bonnemay M.). Франц. пат. 1074810, 8.10.54 [Rev. aluminium, 1955, **32**, № 222, 642 (франц.)]

Процесс непосредственного хромирования Al и его сплавов требует сначала соответствующего травления Al, а затем серии последовательных операций восстановления и окисления. Успех этих операций всецело зависит от их последовательности и соблюдения характерного для них режима. З. С.

19944 П. Процесс и аппаратура для хромирования внутренних поверхностей труб и трубчатых изделий. Лихарц (Internal chromium-plating of tubes and similar tubular articles and apparatus therefor. Licharz Carl E.) [Electro Metal Hardening Co. S. A. Tanger]. Канад. пат. 501641, 20.04.54

Патентуется способ твердого электролитич. хромирования внутренних поверхностей трубчатых изделий. Изделие, расположенное вертикально, служит катодом; нижний конец его водонепроницаемо уплотнен. Анод — полый, продолговатой формы, изготовлен из материала, устойчивого по отношению к электролиту, помещается внутри изделия без контакта с ним. В нижнем конце полость анода сообщается с его наружной поверхностью отверстиями, перпендикулярными к оси анода. Особенностью конструкции является устройство циркуляции: в верхний открытый конец полого анода с помощью спец. источника непрерывным потоком подается хромовый электролит, который течет вниз, проходит через отверстия в нижнем конце анода в полость между наружной поверхностью анода и внутренней поверхностью хромируемого изделия, движется вверх и отводится из верхнего конца полости. Постоянство конц-ии хрома в электролите достигается введением хромовой к-ты в циркулирующий электролит. Скорость протекания электролита обеспечивает отвод тепла электролиза от анода. Я. Л.

19945 П. **Электролитическое латунирование. Уэстбрук, Рол** (Brass plating. Westbrock Leon R., Roehl Edward J.) [Pittsburgh Steel Co.]. Пат. США 2684937, 27.07.54

Патентуется электролит для латунирования, содержащий NaOH и цианиды Cu, Zn и Na. Отношение Cu : Zn в электролите может колебаться от 35 : 1 до 10 : 1. Кол-во NaOH 24 *г/л*. И. Е.

19946 П. **Латунирование. Вернлунд** (White brass plating. Wernlund Christian J.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2668795, 9.02.54

Патентуется метод получения блестящих осадков латуни из цианистых Cu-Zn-р-ров с добавкой растворимых в щел. среде соединений Va. В. П.

19947 П. **Электролитический метод получения фтора. Хоуэлл, Хилл** (Electrolytic method for production of fluorine. Howell William Norman, Hill Harold) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Пат. США 2693445, 2.11.54

Патентуется процесс произ-ва фтора путем электролиза расплава достаточно сухих смесей плавленых фторидов, состав которых приблизительно отвечает ф-ле KF·2HF. Процесс предлагается проводить в электролизере, сделанном из соответственно коррозионностойкого материала. Катоды изготовляются из материала, почти не подвергающегося действию электролита, а анодом служит пористый уголь, лишь частично погруженный в электролит. Пористость применяемого угля не должна быть ниже определенного предела. И. Е.

19948 П. **Электролитический способ получения бора. Уэйл** (Procédé de préparation électrolytique du bore. Weil Walter-M.). Швейц. пат. 292790, 16.11.53 [Chimia, 1954, **8**, № 4, 104 (франц.)]

Патентуемый способ отличается тем, что электролизу подвергается расплав галоидных соединений K, KBF_4 и B_2O_3. Я. М.

19949 П. **Подвод тока по вертикали к поду электролизных ванн** (Amenées de courant aux parties chauffantes des creusets ou aux cellules d'électrolyse) [«Pechiney» Cie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques]. Франц. пат. 1036029, 2.09.53 [Aluminium (Düsseldorf), 1955, **31** № 4, 177 (нем.)]

В дополнение к пат. ФРГ 809108 (Aluminium, 1951, **27**, № 9, 21), предусматривающему вертикальное расположение проводников, подводящих ток от шин к поду ванн для электролиза Al, патентуется способ подвода тока к поду ванн от шин при помощи большого кол-ва изогнутых тонких металлич. проводников, оба конца которых прикреплены к шинам. Напр., к поду 40 000-*а* ванн ток подводили при помощи 196 проводников диам. 25 *мм* (ток распределялся на 392 ветви) или же при помощи 400 проводников диам. 15 *мм*. Б. З.

19950 П. **Извлечение Zn из шлака, полученного при горячем цинковании железа. Аира** (Recovery of metallic zinc from slag produced in galvanizing of iron. Aira Gaku). Япон. пат. 4605, 16.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 10522 (англ.)]

Шлак состава (в %): $Zn(NH_3)Cl_2$ 45, $ZnO \cdot ZnCl_2$ 4, $ZnCl_2$ 50,5, нагревается до разложения $Zn(NH_3)Cl_2$ на NH_3 и $ZnCl_2$. Добавляется HCl (к-та) для разложения $ZnO \cdot ZnCl_2$ на $ZnCl_2$ и H_2O. $ZnCl_2$ подвергается электролизу с расплавленным Zn-катодом. Освобождающийся Cl_2 используется для хлорирования $ZnO \cdot ZnCl_2$. М. М.

См. также: Электроосаждение металлов 18873—18875, 18886. Электрохимич. произ-ва без выделения металлов 18908, 21514—21516.

СИЛИКАТЫ. СТЕКЛО. КЕРАМИКА. ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

19951. **О способности к стабилизации высокотемпературных модификаций двухкальциевого силиката α-, α′-(β-) Ca_2SiO_4. Функ** (Über die Stabilisierbarkeit der Hochtemperaturmodifikationen des Dikalziumsilikates, α-, α′-(β-) Ca_2SiO_4. Funk Herbert), Silikattechnik, 1955, **6**, № 5, 186—189 (нем.)

Описываются эксперим. работы по стабилизации трех нестабильных при нормальных т-рах модификаций $Ca_2SiO_4(\alpha,\alpha',\beta)$ путем добавления в-в, которые при нагревании с Ca_2SiO_4 образуют не хим. соединения, а твердые р-ры(смешанные кристаллы). Установлено, что в качестве стабилизирующих соединений пригодны соли с анионами XO_4, X_2O_7 и XO_3. Эти добавки должны нагреваться совместно с Ca_2SiO_4 до т-ры, обеспечивающей стабильное существование отдельной модификации. Особо эффективен Na_3BO_3, который в кол-ве 200, 100 или 1 моля на 1000 молей Ca_2SiO_4 дает рентгенографически чистые α-,α′- или β-Ca_2SiO_4. Соединения с одинаковыми анионами тем эффективнее, чем больше группа катиона (Na_3PO_4 эффективнее, чем $CaNaPO_4$; последний эффективнее, чем $Ca_{1,5}PO_4$). Каждой группе анионов свойственна определенная степень эффективности, которая может быть увеличена или уменьшена кол-вом и размерами катионов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 41898. Е. Ш.

19952. **Некоторые микроскопические исследования керамических материалов. Шоблик** (Einige mikroskopische Beobachtungen an keramischen Präparaten. Schoblik Alphons), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1953, **86**, № 18, 453—457, № 19, 479—481 (нем.)

Описаны микроструктуры белого огнеупорного кирпича, известкового санитарного фаянса, каменных половых плиток и хозяйственного фарфора. Исследования проводились при 50-кратном увеличении. На фоне тонкозернистой основной массы выделялись светлые зерна кварца и кальцита, поры и темные включения пирита, окислов железа и кусочков угля. В фарфоре основная масса представляла собой скопления кристаллов муллита. При 18-кратном увеличении изучалось расслоение литейного шликера, приводящее к треску изделий. Слой черепка, прилегающий к стенке гипсовой формы, состоит почти целиком из тонкой фракции и только в поляризованном свете в нем обнаруживаются единичные зерна кварца. Структура черепка, содержащего глину с примесью органич. в-в, отличается более равномерным распределением крупной фракции. Изучение бисквитного фарфора с зацементированными трещинами под микроскопом показало, что цемент, состоящий главным образом из полевого шпата, полностью не закрывает трещин и имеет более темную окраску, чем черепок фарфора.

Описываются результаты определения пористости различных керамических материалов в отраженном свете при 5-кратном увеличении. Кол-во пор, их размеры и форма зависят от вида изделия, технологии обработки в полуфабрикате и от условий обжига. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 24126. Э. Ф.

19953. **Термографический метод изучения каолинов. Потапенко С. В.** В сб.: Каолины и белые глины, М., Промстройиздат, 1955, 121—134

Приводятся описание прибора для дифференциального термич. анализа, а также результаты изучения процессов превращения каолина и глин при нагревании. Установлены некоторые отличия между схемами превращения каолинитовых глин, глин типа часовярской и пирофиллита. У каолинов и каолинитовых глин наблюдается при 1230—1280° экзотермич. эффект,

ХИМ

связанный с образованием муллита; экзотермич. эффект при 950° сопровождается возникновением кристаллич. фазы γ-Al_2O_3. Обезвоживание каолина и каолинитовых глин ведет к разрушению кристаллич. структуры каолинита и образованию аморфного в-ва. Глина типа часовярской, состоящая из некаолинитового в-ва (часоврита), при обезвоживании не переходит в аморфное состояние, а приобретает новую структуру, которая изменяется при 1000°, а при 1200° переходит в муллитовую структуру, не изменяющуюся при обжиге до 1300, 1400 и 1600°. Пирофиллит с обезвоживанием при 600—750° не переходит в аморфное состояние, а образует новую структуру. Выше 1200° от него отщепляется SiO_2, вследствие чего образуется муллит и кристобалит, придающие обожженному при 1400° пирофиллиту значительную прочность и твердость. Г. М.

19954. Метод быстрого определения количества воды в керамических массах. Поспишил, Черноглавек (Rychlé zjištěnì obsahu vody v keramických hmotách. Pospíšil Zdeněk, Černohlávek Dobroslav), Sklář a keramik, 1954, **4**, № 9, 235—237 (чеш.)

Сравнение существующих методов определения кол-ва воды в массах показало преимущество метода с применением ИК-излучения. Этот метод позволяет произвести одно определение кол-ва воды в керамич. массах за 30—35 мин., а при механич. перемещении образцов 10—12 определений за 60 мин. Е. С.

19955. Опыт подкраски глинистых материалов флуоресцентными красителями. Фан (Anfärbeversuche von Tonmineralien mit Fluoreszenzfarbstoffen. Fahn Rudolf), Tonind-Ztg., 1955, **79**, № 15-16, 233—236 (нем.)

Различные порошкообразные глинистые материалы (каолин, огнеупорная глина, галлуазит, иллит, Ca- и Na-бентониты) обрабатывались до насыщения р-рами красителей — акридиновой желтой, акридиновой оранжевой, сульфатом берберина, аурамином, родамином В и тиофлавином. Материалы показали разной интенсивности избирательную адсорбцию, которая соответствует адсорбционному комплексу глин. Наблюдения с помощью электронного микроскопа показывают, что молекулы красящего в-ва, в частности у монтмориллонита, располагаются между силикатными слоями. С помощью подкраски глинистых материалов можно идентифицировать не только качественно, но и количественно отдельные минералы, что при дальнейшей разработке этого метода открывает возможность относительно простого способа определения минер. составляющих глинистых минералов. С. Т.

19956. Применение флотации для обогащения аральских стекольных песков. Шустер Р. Л., Изв. АН КазССР, сер. горн. дела, металлург. и стройматериалов, 1955, № 5, 114—119 (резюме казах.)

Флотация аральских песков производилась на флотомашине типа М-Т емкостью камеры 710 *см*³. В качестве флотационных реагентов применялись собиратель-вспениватель — сульфитное мыло (5%-ный р-р) и понизитель твердости для оттирки железистой пленки (10%-ный р-р кальцинированной соды). Наиболее полное извлечение окислов железа происходило при содержании твердого в-ва в пульпе 24,7%, плотности пульпы 1,07 *г/см*³ и расходе мыла 1 *кг* на 1 *т* песка. Содержание Fe_2O_3 с 0,09% понижалось до 0,03%. При расходе мыла 1,5 *кг* на 1 *т* увеличивался выход «хвостов». При расходе мыла 0,5 *кг* на 1 *т* флотация песков не происходит. Одновременно с понижением содержания Fe_2O_3 в песке при флотации происходит его отмывка и удаление глинистых включений. С. Т.

19957. Три формы синтетических слюд. Меррилл (Three forms of synthetic micas. Merrill Theodore B., Jr), Mater. and Methods, 1954, **40**, № 2, 80—83 (англ.)

Синтетические слюды являются хорошим заменителем естественных слюд. Синтетич. слюды могут найти применение в спец. прецизионных электронных трубках, где высокая их стоимость окупается необходимыми свойствами чистоты и сопротивления высоким т-рам. Описываются три вида синтетич. слюд: 1) слюда армизованная стеклом, 2) прокатанная в листы, 3) изготовленная горячим прессованием. Приводятся сравнительные характеристики естественной слюды и трех вышеназванных видов синтезированных слюд, а также изделий из них. Подчеркиваются значительные преимущества синтетич. слюд в характеристиках, зависящих от т-ры. Г. М.

19958. Об обжиге глин, богатых кварцем. Бергман (Über das brennen quarzreicher tone. Bergmann), Ziegelindustrie, 1954, **7**, № 11, 449—450 (нем.)

Приводятся сравнительные данные испытаний двух составов глин, применяемых для произ-ва грубых керамич. изделий: глина А с содержанием SiO_2 66,02% и величиной зерна 23—38 μ и глина В с содержанием SiO_2 77,49% и величиной зерна 38—60 μ. При грубозернистом кварце (глина В) с добавкой от 0,5 до 1,0% растворенной в воде Na_2CO_3, легче проходит процесс сушки и достигается повышение пластичности. Т-ра обжига должна быть 1000° и выше. Опасность образования трещин при охлаждении уменьшается. При тонкозернистом кварце (глина А), с добавкой до 5% тонкоизмельченной извести и т-ре обжига 1050° и выше также можно уменьшить опасность образования трещин при охлаждении. Известь можно заменить смесью NaCl и Na_2CO_3 в кол-ве до 0,5% при т-ре обжига 1000° и выше. См. также РЖХим, 1955, 14508. В. К.

19959. Влияние Al_2O_3 на свойства стекол системы Na_2O — B_2O_3 — SiO_2. Ямамото (Na_2O — B_2O_3 — SiO_2系硝子に及ぼす Al_2O_3 の影響. 山本準 助), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 692, 125—128 (япон.)

Исследовалось влияние замены SiO_2 на Al_2O_3 на физ. свойства стекол. С увеличением содержания Al_2O_3 т-ра размягчения и вязкость снижаются, в то время как хим. устойчивость, коэфф. термич. расширения и электропроводность увеличиваются. В. Я.

19960. О стеклообразном состоянии. Тило (Über den glasartigen Zustand. Thilo Erich), Silikattechnik, 1955, **6**, № 7, 278—280 (нем.)

Стекло рассматривается как в-во, кристаллизация которого при переходе его из жидкого состояния в твердое была затруднена. Эта точка зрения пояснена на примерах силикатного и полифосфатного стекол. Она дает возможность удовлетворительно объяснить многие практически важные явления, как, напр., каталитич. действие водяного пара при плавлении стекла или явление старения стекла. Л. Э.

19961. Влияние отношения $Na_2O : K_2O$ на химическую устойчивость щелочно-известково-силикатных стекол. Сен, Тули (Effect of Na_2O/K_2O ration on chemical durability of alkali-lime-silica glasses. Sen Sudhir, Tooley F. V.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 5, 175—177 (англ.)

Хим. стойкость к воде смешанных щел. стекол измерялась определением экстрагированных ионов Na, K, Ca и Si. В стеклах состава K_2O и Na_2O 18, CaO 10 и SiO_2 72% миним. экстракция щелочей была при отношении $K_2O : Na_2O = 2,6 : 1,0$ (по весу). Дан анализ полученных результатов на основе представлений об ионном обмене и прочности стекол смешанного щел. состава при их взаимодействии с водой. Н. П.

19962. Определение коэффициента расширения стекла методом двойной нити. Инденбом В. Л., Стекло и керамика, 1955, № 4, 9—14

Метод двойной нити, установленный по эмпирич. данным без анализа точности эксперимента, страдал погрешностями. Теоретич анализ метода позволил уточнить правила изготовления двойных нитей, их промера и исправить ранее предложенный способ расчета $\Delta\alpha$ как в области малых, так и в области больших разностей коэфф. расширения. Усовершенствованная методика позволяет определить разность коэфф. расширения двух стекол со сходными вязкостными характеристиками с точностью $0{,}1 \cdot 10^{-7}$ при $\Delta\alpha < 10^{-7}$ и 10% при $\Delta\alpha > 10^{-7}$, т. е. с точностью, удовлетворяющей самым строгим требованиям произ-ва и позволяющей использовать метод для более точной корректировки состава и стабилизации технологии на стекольных и вакуумных з-дах. С. Т.

19963. Определение состава вулканических туфов и бутылочного стекла, полученного на их основе с помощью метода «сравнительных спектров». Павловская (Identyfikacja metoda «widm porównawczych» tufów wulkanicznych i szkła butelkowego, opartego na tufach wulkanicznych. Pawłowska Hanna), Szkło i ceram., 1954, **5**, № 11, Biul. Inst. przem. szkła i ceram., 5—7 (польск.)

Определение компонентов Si, Fe, Al, Ca, Mg, Na и K дало положительные, хотя и ориентировочные результаты. Е. С.

19964. Об оптической постоянной упругости стекла при больших напряжениях. Бартенев Г. М., Докл. АН СССР, 1953, **91**, № 3, 523—526

Оптическая постоянная (ОП) упругости стекла, или коэфф. фотоупругости, является константой, связывающей разность главных напряжений с уд. двойным лучепреломлением. Рассматривается случай простого растяжения, когда двупреломление пропорционально напряжению растяжения. Цель работы — выяснить влияние больших напряжений на величину ОП упругости стекла. ОП измерялась методом изгиба стеклянного бруска прямоугольного сечения; изгиб осуществлялся двумя одинаковыми, симметрично расположенными, сосредоточенными нагрузками. ОП определялась по измерению разности хода у верхней и нижней границы бруска на поляриметре при помощи компенсаторов. Увеличение прочности бруска достигалось травлением его поверхности 35%-ной HF; при этом прочность возрастала до глубины травления 0,3 *мм*, а затем медленно спадала. Применяя способ травления, автор измерил ОП упругости ряда стекол в интервале 0—2500 *кГ/см*^{2}. На основе полученных данных делаются выводы, что ОП: а) в пределах от 0 до 2500 *кГ/см*^{2} не зависит от напряжений; б) имеет одно и то же значение как при сжатии, так и при растяжении. ОП упругости можно пользоваться как константой для определения напряжений и расчетов прочности закаленных стекол в указанных пределах. Следствием независимости ОП от напряжения является соблюдение закона Гука для массивного стекла до 2500 *кГ/см*^{2}, а возможно и выше; на это указывает факт соблюдения пропорциональности между напряжением и растяжением для тонких стеклянных нитей до напряжений 10 000 *кГ/см*^{2}. С. И.

19965. Изучение химической устойчивости стекла методом фотометрирования пламени. Янаги, Кавакубо (炎光分析によるガラス耐水性の研究.特に弗素含有ガラスの粉末試験法における滴定値と炎光分析法との差異. 柳正光, 川久保正一郎), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1955, **63**, № 704, 6—10 (япон.; резюме англ.)

Проведено сравнительное изучение хим. стойкости бутылочного, боросиликатного и оконного стекла, а также оптич. стекла типа флинта, боросиликатного и фтористого крона. Сумма извлеченной водой щелочи определялась титрованием к-той и фотометрированием пламени. Для некоторых стекол, содержащих заметные кол-ва Pb или F, получены различные результаты. Стойкость фтористого крона, определенная по методу титрования, ниже стойкости, полученной методом фотометрирования. Количественно установлено расхождение по этим двум методам при равных кол-вах фтора, находящегося в р-ре. Н. П.

19966. Расчет состава стекол с малой кристаллизационной способностью. Аксенова Ю. В., Букаринова П. В., Голубятникова Л. Н., Демкина Л. И., Щеглова З. Н., Стекло и керамика, 1955, № 8, 7—11

Описан способ расчета стекол с малой кристаллизационной способностью. При разработке состава кислых оптич. стекол выявлена связь кристаллизационной способности таких стекол с их составом, выраженным в молярных процентах. Излагается порядок построения диаграммы равновесия, с помощью которой производится определение кристаллизационной способности данного стекла. Авторы исходят из представлений об образовании в стекле кристаллич. силикатов: бисиликата Na, тетрасиликата K, бисиликата Pb, метасиликатов Ba и Ca, ортосиликатов Zn и Mg, связывающих определенное кол-во кремнезема. Способ расчета кристаллизационной способности кислых стекол проверен экспериментально и показал хорошее совпадение. Н. П.

19967. Спектрофотометрические и магнитные исследования содержащих железо стекол в связи с их строением. Часть III. Щелочно-кремнеземные стекла, содержащие окислы двухвалентных, трехвалентных и четырехвалентных металлов. Абд-эль-Монейм Абу-эль-Азм (Spectrophotometric and magnetic studies of glasses containing iron in relation to their structure. Part III. Alkali-silica glasses containing the oxides of certain divalent, trivalent and tetravalent metals. Abd-El-Moneim Abou-El-Azm), J. Soc. Glass Technol., 1954, **38**, № 182, 197T—243T (англ.)

Исследовано влияние состава на существование различных форм Fe в щелочно-кремнеземных стеклах. Часть Na_2O или SiO_2 указанных стекол замещалась в катионном отношении на MgO, ZnO, CaO, CdO, SrO, BaO, PbO, B_2O_3, Al_2O_3, As_2O_5, Sb_2O_5, TiO_2, ZrO_2. Такое же исследование проведено с Pb-SiO_2-стеклами, у которых часть SiO_2 замещалась на B_2O_3 или Al_2O_3 и часть PbO на Li_2O, Na_2O, K_2O, MgO, ZnO, CaO, SrO и BaO. В каждом типе стекол Fe вводилось в разных формах и в различных конц-иях, условия варки также изменялись и в некоторых случаях Fe вводилось на различных стадиях варки. В результате исследования установлено следующее. В каждой серии стекол имеются «крит.» составы, при которых сумма FeO имеет максим. значение, а сумма бесцветного Fe минимальна. Отношение числа сеткообразующих единиц к числу модифицирующих ионов соответствующее «крит.» составу для большинства стекол немного $>1{,}5$. Щел. ионы и ионы Ca^{2+}, Cd^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} размещаются в промежутках сетки, когда присутствуют в сумме, не превышающей условий «крит.» состава. Ионы Mg^{2+}, Zn^{2+} и Pb^{2+} принимают участие в сеткообразовании, даже если их сумма менее указанного выше отношения. Ti существует в стеклах частью как сеткообразователь в виде TiO_4 и как модификатор в виде Ti^{2+}. B, Al и Zr существуют в стеклах только как сеткообразователи. Когда кол-во модифицирующих катионов превышает крит. число, структура стекла начинает нарушаться и число промежутков, в которых ион Fe^{3+} может размещаться, уменьшается. В результате умень-

XUM

шается Fe^{3+} и увеличивается число катионов сеткообразующего Fe. В некоторых случаях число щел. и щел.-зем. окислов превышает число SiO_2 и тогда ион Ca^{2+} выступает как ионный мостик между тетраэдрами SiO_4. В Na-Al-стеклах число Al_2O_3 не может превышать отношения $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 2$, в противном случае структура стекла нарушается. В Na-Ca-алюмосиликатных стеклах число Al_2O_3 против указанного отношения может быть увеличено на 17% вследствие того, что ион Ca^{2+} выступает в качестве мостика между тетраэдрами AlO_4 и SiO_4. Когда сумма Fe_2O_3 увеличивалась от 1 до 8 ч. в щелочно-кремнеземных стеклах, сумма Al_2O_3, которая вводилась взамен SiO_2, более уменьшалась, чем это требуется отношением $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 2$. Это свидетельствует о том, что FeO_4-группы также участвуют в структурообразовании стекла. Часть II см. РЖХим, 1955, 32201. Н. П.

19968. Электропроводность стекла. Лендьел (Az üveg elektromos vezetőképességéről. I. Elegyüvegek vezetőképessége. Lengyel Béla), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1954, **4**, № 1-2, 37—55 (венг.)

19969. Химически устойчивое стекло для водоуказательных приборов котлов высокого давления. Ботвинкин О. К., Иоффе Г. Я., Кроль Л. Б., Тарасов Б. В., Электр. станции, 1955, № 7, 19—21

Описано стекло состава (в %): SiO_2 62,5, ZrO_2 21,0, Na_2O 14,0 и K_2O 2,5, примененное для водоуказателей котлов с давлением пара 85—120 *ат*. В этих котлах раньше применялась слюда, так как стекла типа «пайрекс» быстро теряли прозрачность. Н. П.

19970. Акустические свойства литого стекла. Шпикерман (Gupglas und Raumakustik. Spiekermann Heinz), Glastechn. Ber., 1954, **27**, № 5, 162—163 (нем.)

Измерялось звукопоглощение литого листового стекла толщиной от 3—4 до 9—10 *мм* при частотах 64—6400 *гц*. Установлено, что величина максим. звукопоглощения для различных толщин составляет 0,497 (6—7 *мм*); 0,44 (9—10 *мм*); 0,44 (7—9 *мм*); 0,35 (3—4 *мм*) и что она лежит ниже частоты 100 *гц*. Такие показатели соответствуют характеру звукопоглощения других материалов, применяемых в виде резонирующих плит. С. И.

19971. Армированное стекло. Шпикерман (Einiges über Drahtglas. Spiekermann Heinz), Techn. Rundschau, 1955, **47**, № 11, 9—11, 13 (нем.)

Стекло, армированное железной проволокой, изготовляется толщиной 4—10 *мм* и применяется в качестве прочного, огнестойкого, полупрозрачного строительного материала для кассовых помещений, лестничных клеток, лифтов, перегородок и т. д. Светотехнич. свойства армированного стекла определяются способом обработки его поверхности (орнаментировка при прокатке, шлифовка, полировка, травление, пескоструйная обработка). Модуль упругости армированного стекла толщиной 6—8 *мм* определялся путем испытания 15 образцов размером 60×200 *см*; расчет по ф-ле $E = P \cdot l^3 / 48 \cdot J \cdot f$ (P — нагрузка, f — стрела прогиба, l — расстояние между опорами, J — момент инерции) дал среднюю величину модуля упругости 728 000 *кг/см²*. Подробно описана методика испытаний перегородок из армированного стекла на огнестойкость и приведены результаты этих испытаний. Путем пескоструйной обработки армированного стекла ему сообщаются следующие светотехнич. свойства: светорассеяние и уменьшение прозрачности, устранение явлений отражения от поверхности, малая пропускаемость для УФ- и ИК-лучей, усреднение яркости и понижение чувствительности глаза к отдельным цветам солнечного спектра. Аналогичные светотехнич. свойства можно получить также и в неармированном стекле путем его двусторонней обработки — орнаментировке при прокатке. С. И.

19972. Расстекловывание стекол, применяемых в вакуумной технике. Кнапп (The devitrification behavior of glasses used in vacuum techniques. Knapp O.), Glass. Ind., 1955, **36**, № 5, 262—264, 284—285 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 9980.

19973. Современный метод электросварки стекла. Уэршек (Electric glass welding comes of age. Worschek Gene), Wiskonsin Engr, 1954, **58**, № 5, 22—23, 40 (англ.)

Для нагрева стекла до т-ры, необходимой для сварки, рекомендуется пользоваться методом сопротивления. Источником переменного тока, частотой в 60 периодов, может служить электросеть; можно применять также ВЧ-генератор. Электроэнергию для нагрева стекла целесообразно использовать только в области т-р 500—1000°. Подогрев стекла до 500° осуществляется электричеством при покрытии поверхности участка, намеченного к подогреву колл. порошком графита или с помощью ручной кислородно-водородной горелки. Последний метод был использован при монтаже стеклянного трубопровода, длиной в 12 *км*, во время строительства атомной станции в Oak Ridge Tenn. Преимуществами метода электросварки стекла являются: возможность получения более высоких т-р, чем от горелки; применение больших скоростей нагрева, без угрозы вызвать растрескивание стекла; использование строго ограниченного участка для нагрева; возможность строгого контроля т-ры, а также отсутствие необходимости в высококвалифицированных специалистах. А. П.

19974. Тонкий отжиг оптического стекла. Лилли, Ритленд (Fine annealing of optical glass. Lillie H. R., Ritland H. N.), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, **37**, № 10, 466—473 (англ.)

Применяя при тонком отжиге оптич. стекла метод охлаждения с постоянной скоростью, можно обеспечить одинаковое термич. прошлое, а следовательно, и одинаковый показатель преломления, в отожженном стекле. Скорость охлаждения следует выбирать, исходя из остаточных напряжений и показателя преломления в отожженном стекле. Приведены ф-лы для расчета режима отжига в зависимости от окончательного состояния стекла (напряжений и показателя преломления). Отжиг с постоянной скоростью охлаждения имеет большие преимущества по сравнению с другими методами отжига, особенно для сокращения продолжительности отжига, для обеспечения равномерности показателя преломления и снижения допустимых напряжений, а также для упрощения самого процесса и контроля отжига. С. И.

19975. Теплотехнические особенности безлодочного способа вытягивания стекла. Захариков Н. А., Стекло и керамика, 1954, № 12, 9—11

Автор считает, что для реализации возможностей по увеличению производительности при безлодочном способе вытягивания стекла следует создать рациональную подмашинную камеру, обеспечивающую интенсивное охлаждение ленты стекла. Конструктивным решением этого вопроса является установка теплоизоляционных экранов, подвешенных над поверхностью стекломассы (С). Уменьшение открытой поверхности С экранированием сильно снижает т-ру в конце камеры. Экран способствует равномерному распределению т-ры С по ширине камеры, а также лучшему отжигу стекла в шахте машины и уменьшению брака в связи с плохим отжигом, который является следствием открытой поверхности С и неравномерного распределения т-р по ширине ленты стекла. Высокая т-ра ленты к моменту

отрезки (280—300°) мешает увеличению производительности, что является результатом повышенной производительности машин при безлодочном способе. Для усиления охлаждения ленты необходимо вдувание холодного воздуха в шахту. См. также РЖХим, 1954, 48732. Н. П.

19976. **Применение метода подобия к расчету температурных полей, возникающих при прессформовании стеклянной пластины. Эйгенсон Л. С., Белобородова Т. И.,** Науч.-техн. информ. бюлл. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1954, № 7, 44—51

Описывается применение метода подобия к расчету температурных полей на основе использования гидростатич. интегратора, в случае прессформования стеклянной пластины. Даются примеры, иллюстрирующие способ распространения результатов расчета на значения параметров режима прессформования, отличные от расчетных. М. С.

19977. **Производство, свойства и применение стеклянного волокна. Дани** (Glass fibres. Their manufacture, properties and uses. Dani A. de), Chemistry and Industry, 1955, № 18, 482—489(англ.)

Приведена историч. справка о развитии произ-ва стеклянного волокна (СВ) и даны схемы получения непрерывного и штапельного СВ. Вкратце изложены теории СВ по данным различных авторов. В таблице приведены сравнительные физ.-технич. показатели стеклопластиков (на основе ровницы, ткани и матов), чистой полиэфирной смолы, конструкционной стали и алюминия. В произ-ве стекловолокнистых материалов чрезвычайно велико значение адгезии связующих материалов к СВ. Для повышения адгезии СВ обрабатывается, после удаления с него замасливателя, промежуточными материалами «воланами», наиболее эффективным из них является метакриловохлористый Cr, являющийся продуктом взаимодействия метакриловой к-ты с $CrCl_3$. Описан механизм р-ции этого соединения с поверхностью стекла. Состав боросиликатного стекла для СВ (в %): SiO_2 52,4, CaO 16,6, MgO 5,2, Al_2O_3 14,4, (Na_2O+K_2O)0,8, B_2O_3 10,6; состав щел. стекла (в%): SiO_2 72,2, CaO 9,5, MgO 3,5, Al_2O_3 1,8, Na_2O 13,0. Окрашенные стекловолокнистые материалы получаются путем применения исходного цветного стекла или же внесением красителя в связующую смолу. Приведены данные о применении фильтров из СВ для фильтрации жидкостей, газов и для улавливания материалов в виде пылевидных частиц. С. И.

19978. **Влияние способов производства на плотность и другие свойства стеклянных волокон. Прыл** (Vliv zpusobu výroby na četnost a jiné vlastnosti skleněných vláken. Pryl Arnošt), Sklář a keramik, 1954, 4, № 12, 319—321 (чеш.)

Плотность волокон при механич. и пневматич. вытягивании хорошая и мало отклоняется от средней величины. При способе выдувания она значительно ниже и имеет большие колебания, при способе центрифугирования получаются данные, промежуточные по отношению к предыдущим способам. Е. С.

19979. **Изоляционные плиты из стеклянных волокон. Стршиж** (Isolační sklovláknité desky. Stříž Karel), Papír a celulosa, 1955, **10**, № 6, 117—118 (чеш.; резюме русс.)

Освоено произ-во (с применением бумагоделательных машин) тепло- и звукоизоляционных плит из короткого стекловолокна, которое скрепляется сульфатцеллюлозой (до 15%). Применение других скрепляющих в-в не оправдало себя. Е. С.

19980. **Охлаждение стекловаренных печей. Борисов К. И.,** Стекло и керамика, 1955, № 3, 18—23

Приводится расчет снижения т-ры внутренней поверхности брусьев ванны стекловаренной печи, изготовленных из разных материалов (шамот, муллит) под воздействием наружного охлаждения (обдувания воздухом), и дается описание различных методов и схем охлаждения брусьев ванны. Рекомендуется применение водяных холодильников с охлаждением и при помощи испарения и дается схема их установки. М. С.

19981. **О влиянии толщины слоя шихты на производительность стекловаренных печей. Полляк В. В.,** Науч.-техн. информ. бюлл. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1954, № 10, 44—67

Описывается обширное эксперим. исследование влияния толщины слоя шихты, загружаемой в стекловаренную печь, на скорость ее провара и производительность печи по варке. Данные опыта сопоставлены с результатами исследований проф. Китайгородского и расчетных работ проф. Гинзбурга и Сыркина. Установлено, что при увеличении слоя шихты, занимающей определенную площадь варки, продолжительность провара возрастает медленнее, чем толщина слоя (до определенных пределов толщины), зависящих от условий варки (плотность шихты, т-ра). Наибольшее соответствие результатов эксперимента и данных расчета наблюдается для тех методов расчета, которые предполагают всю поверхность шихты, загруженной в печь, одинаково активно воспринимающей тепло. Для каждой стекловаренной ванной печи оптимальная толщина слоя шихты определяется экспериментально. М. С.

19982. **О влиянии удельной поверхности шихты и свойств подслоя стекломассы на производительность стекловаренных печей. Полляк В. В.,** Науч.-техн. информ. бюлл. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1954, № 11—12, 15—33, 33а

Исследовано влияние на продолжительность провара шихты ее уд. поверхности на единицу площади варки. Установлено заметное и непосредственное влияние величины уд. поверхности на скорость варки, причем активной поверхностью является не только верхняя, воспринимающая тепловое излучение (факела и свода печи), но и нижняя, омываемая стекломассой. Установлено, что свойства и состояние «подслоя» стекломассы играют при стеклообразовании ту же роль, что и свойства самой шихты. Роль «подслоя» объясняет закономерность, что при увеличении толщины слоя шихты до определенных пределов продолжительность варки возрастает медленнее, чем толщина слоя. В связи с активной ролью «подслоя», установлено, что распределение шихты в печи должно обеспечивать высокую т-ру и энергичную конвекцию стекломассы под шихтой, что достигается оставлением участков, свободных от шихты на поверхности зеркала, при условии наиболее благоприятного погружения шихты. Практически наиболее удовлетворительное распределение шихты на поверхности зеркала стекломассы осуществляется механич. загрузчиком типа МЗ-5. Последующие исследования на действующей ванной печи должны решить вопрос о наиболее целесообразной толщине слоя шихты и степени закрытия ею зеркала стекломассы. М. С.

19983. **Измерение и регулирование уровня стекломассы в ванных печах. Штоккер** (Messung und Regelung des Glasstandes in Wannen. Stocker Burchard), Glastechn. Ber., 1954, **27**, № 8, 290—293 (нем.; резюме англ., франц.)

Описываются различного рода уровнемеры для контроля и для регулирования уровня зеркала стекломассы в ванных печах. Приводится устройство и принцип действия поплавковых, оптич., пневматич. и электрич. уровнемеров. Наименее точными являются поплавковые уровнемеры-регуляторы. Оптич.— наиболее точные, определяющие положение уровня до 0,01 *мм*, но не могущие осуществить его автоматич. регулировку. Пневматич. уровнемеры-регуляторы, работающие с точностью 0,1—0,2 *мм*, обязательно должны быть связаны с регулировкой давления газовой среды в печи.

Электрич. уровнемеры-регуляторы, построенные на двух различных принципах, позволяют регулировать уровень с точностью 0,1—0,3 *мм*. Целесообразно устанавливать уровнемеры в конце зоны осветления, нельзя в выработочных отделениях печи. М. С.

19984. **Тепловая нагрузка и удельный съем стекломассы в ванных печах для сортовых изделий. Людвиг** (Wärmebelastung und Schmelzleistung von Weisshohlglaswannen. Ludwig Paul F.), Glass-Email-Keramo-Technik, 1954, 5, № 12, 429—433 (нем.; резюме англ., франц.)

Даны результаты расчета зависимости тепловой нагрузки печи, выраженной в уд. расходе угля (*кг/м*^{2} *сутки*), от уд. съема стекломассы (*т/м*^{2}*сутки*) в различных ванных печах для выработки главным образом сортовых (полубелых) изделий. Установлено близкое совпадение указанных зависимостей с учетом изменения и т-ры варки — с известным ур-нием Ламорта. Показано также изменение общего к. п. д. печной установки в зависимости от производительности печи и уд. расхода топлива. М. С.

19985. **Охлаждение стен бассейна ванной печи. Соколов А. А.**, Стекло и керамика, 1955, № 2, 5—13

Приводится попытка путем расчета определить влияние охлаждения боковых стен бассейна ванной печи на пристенные опускающиеся потоки стекломассы. Рассматриваются тепловые потоки через стеновой брус при 6 различных т-рах его внутренней поверхности (в пределах 900—1250°) и при разных условиях охлаждения бруса снаружи. Вместе с тем исследуется поведение слоя стекла на границе брус—стекломасса. Рекомендуется в целях увеличения срока службы бруса (миним. разъедание) установка водяного холодильника на выступе бруса (со стороны стекломассы на глубину до 150 *мм*), поскольку при этом происходит миним. отъем тепла. М. С.

19986. **Работа ванной печи в производстве штучного стекла. Гинзбург Д. Б., Магидсон М. Я.**, Легкая пром-сть, 1955, № 2, 37—40

Описывается конструктивная и производственно-технич. характеристика проточной ванной печи, отапливаемой мазутом, по произ-ву парфюмерного стекла с помощью машин АВ-4 и прессами-автоматами РВ; приводятся данные теплотехнич. обследования и рекомендации по улучшению ее работы. Печь в период испытания имела уд. съем 888 *кг/м*^{2} варочной части при уд. расходе 0,334 *кг* мазута на 1 *кг* стекломассы. М. С.

19987. **Изменения в шамотных брусьях при эксплуатации их в ванных стекловаренных печах. Конопицкий** (Beitrag zu den Veränderungen Schamotte-Wannensteinen im Betrieb. Konipicky Kamillo), Glastechn. Ber., 1954, **27**, № 9, 319—321 (нем.)

Приводятся результаты позонного исследования шамотных брусьев различного состава, содержащих 27% и 40% Al_2O_3. Установлено, что диффундировавшая K_2O в толщу бруса вытесняет Na_2O. При этом благодаря миграции Na_2O общий состав шамотной массы не меняется. Между падением т-ры в толще бруса и относительной конц-ией Na_2O (Na_2O/R_2O) установлена простая логарифмич. зависимость. Миграция Na_2O идет тем медленнее, чем меньше общая сумма щел. окислов, что подтверждается характером диффузионных процессов. Относительно других окислов явление миграции в кислых шамотных массах едва заметно, в то время как в богатых глиноземом огнеупорах (Fe_2O_3 и в малой мере TiO_2) проникают к середине бруса. М. С.

19988. **Предварительные данные обследования ванной печи № 1 Горьковского стеклозавода. Соколов А. А.**, Науч.-техн. информ. бюлл. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1954, № 11—12, 3—10

Приводится обследование ванной печи № 1, с площадью варочной части (до канала) 201 *м*^{2}, с 8 машинами ВВС, имевшее целью повысить производительность данной установки. При применении стабильного режима варки и выработки, при сохранении температурных параметров и с использованием спуска стекломассы, производительность печи была повышена с 106 до 120 *т/сутки*, с сохранением качества и ассортимента изделий по выпуску технического и оконного стекла. М. С.

19989. **22-месячная непрерывная работа ванной печи на сульфатно-содовой шихте. Галдина М. Н., Зализняк Д. В., Соломин Н. В.**, Науч.-техн. информ. бюлл. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1954, № 8, 1—24

В ванной печи стены бассейна были выложены рядовыми циркономуллитовыми брусьями и часть кладки стен состояла из циркониевоглиноземистых брусьев и опытных циркономуллитовых. Результаты сравнительного изучения степени разъедания стеновых брусьев и данные петрографич. исследований показали, что опытные образцы брусьев не имели существенных преимуществ по сравнению с рядовыми циркономуллитовыми брусьями. Повышенный срок работы изученной печи обусловлен в основном продолжительной и плавной выводкой, бесперебойным и усиленным к концу кампании воздушным охлаждением стеновых брусьев, загрузкой стеклобоя вдоль по краям печи, стабильностью температурного и газового режима, наличием секционных регенераторов и рациональным обслуживанием печи. М. С.

19990. **Рациональный способ определения расчетных параметров электростекловаренных печей. Степаненко М. Г., Пахлеванян А. А.**, Науч.-техн. информ. бюлл. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1954, № 8, 34—42

Описывается метод определения основных электрич. параметров одно- и трехфазных электрич. стекловаренных печей. В основу метода положено представление о «жаровом стержне», возникающем между пристенными электродами и являющимся основным генератором тепла в стекломассе; по величине поверхности «жарового стержня» можно рассчитать мощность всей печи, приняв за основу исходное тепловое напряжение этой поверхности в *ккал/м*^{2}*час*. М. С.

19991. **Электрические печи в стекольной промышленности. Бухкремер** (Elektroöfen in der Glasindustrie. Buchkremer Rudolf), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1954, **87**, № 17, 418—420 (нем. резюме итал., англ., франц.)

Описывается применение различных типов электрич. печей в стекольном произ-ве и в процессах термич. обработки, требующих строгого соблюдения температурного режима. Камерные печи для отжига, гнутья и обжига с керамич. красками используются при 500—700° с точным распределением т-р в печном пространстве в пределах 5°, с емкостью последнего до 3,5 *м*^{3}; за сутки проводится 2—4 обжига. Печи с 3 выдвижными вагонетками, на которых устанавливаются изделия, снабжены искусств. охлаждением камер для ускорения процесса. Выход вагонеток производится при 300—400°, причем уд. расход тока по сравнению с обычными, камерными печами снижается на 25—50%. 3-камерные печи, также вмещающие 3 вагонетки, являются переходными к настоящим туннельным печам и выгодны для обработки мелких толстостенных изделий с временем пребывания в печи 10—30 мин.; расход мощности 0,22—0,45 *квт-ч/кг* стеклоизделий. В туннельных печах длиною 10—12 *м* изделия помещаются или в металлич. корзины (в 2—3 этажа), или на конвейерной сетке; расход мощности в них составляет всего 0,22—0,25 *квтч/кг* изделий. М. С.

19992. Исследование работы обогатительной установки Горьковского стекольного завода. Тимошков Я. В., Науч.-техн. информ. бюлл. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1954, № 7, 3—16

Описывается технологич. схема и аппаратура обогатительной установки, состоящая в основном из лоткового питателя, контактного чана, флотационной машины, дражных классификаторов, узла реагентного питания и центрифуг. Приводится характеристика технологич. узлов этой установки, даются выводы по исследованию и рекомендуются мероприятия, имеющие цель обеспечить нормальный режим флотационного агрегата, при котором можно достичь обогащение песка до содержания в нем окислов железа 0,03%. М. С.

19993. Применение тензометров сопротивления для определения упругих констант керамических материалов. Батчелор (The resistance strain gauge as a means of determining the elastic constants of ceramic materials. Batchelor R. W.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1955, 54, № 1, 40—58 (англ.)

Определение модуля упругости первого рода (МУ) имеет важное значение для оценки термич. устойчивости керамич. материалов. Описывается принцип действия проволочных тензометров сопротивления и их применение для построения диаграмм напряжение — удлинение (при трехточечном изгибе) различных керамич. материалов, на основании которых определяются значения МУ. Даны примеры типовых диаграмм, полученных при исследовании высоко- и низковольтных фарфоров, изготовленных различными методами и обожженных при разных т-рах, плотноспеченного и пористого кордиерита, цирконового фарфора, огнеупорных материалов и бессвинцового стекла. Приводится сравнение полученных значений МУ с величинами, ранее опубликованными. Полученные результаты показывают, что большинство керамич. изоляционных материалов упруго деформируются вплоть до достижения напряжения разрушения. МУ является прежде всего свойством самого материала и мало зависит от методов произ-ва или режимов обжига. Даются примеры различных областей применения тензометрирования, в частности для определения механич. прочности. В. З.

19994. Электрические свойства керамики. Часть I. Полупроводники. Волгер (Electrical properties of ceramics. Part I: Semi-conductors. Volger J.), Research., 1954, 7, № 5, 196—203 (англ.)

Даны теоретич. представления о кристаллографич. структуре ряда керамич. материалов: α-Al_2O_3, α-Fe_2O_3, TiO_2, ZnO, SiC и др. В отличие от окислов нитриды и карбиды имеют кристаллич. решетку, состоящую из ионов соответствующего металла, в промежутках которой расположены ионы азота и углерода. Рассмотрено влияние поликристаллич. структуры керамики на ее свойства, а также изложены современные представления о механизме электропроводности в связи с кристаллич. строением керамич. материалов. Указаны области применения керамич. полупроводников. Н. П.

19995. Реакции в твердой фазе и диэлектрические свойства в системе MgO — CaO — SnO_2 — TiO_2. Кофанур, Рот, Марцулло, Сеннетт (Solid-state reactions and dielectric properties in the system magnesia-lime-tin oxide-titania. Coughanour L. W., Roth R. S., Marzullo S., Sennett F. E.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, 54, № 3, 149—162 (англ.)

Р-ции в твердой фазе изучались закалкой образцов, завернутых в платиновую фольгу, в воздухе или в воде, некоторых в CCl_4. Приведены данные рентгенографич. и петрографич. исследований образцов в системах: MgO—TiO_2 (I), CaO — TiO_2 (II), MgO — SnO_2 (III), CaO — SnO_2 (IV), SnO_2 — TiO_2 (V), MgO — CaO — TiO_2, MgO — CaO — SnO_2, MgO — SnO_2 — TiO_2 (VI), CaO — SnO_2 — TiO_2 и MgO — CaO — SnO_2 — TiO_2. Образуются соединения: в системе I — $2MgO\cdot TiO_2$, $MgO\cdot TiO_2$ и $MgO\cdot 2TiO_2$; в II — CaO — TiO_2, $3CaO\cdot 2TiO_2$; в III — $2MgO\cdot SnO_2$, $MgO\cdot SnO_2$; в IV — $CaO\cdot SnO_2$, $2CaO\cdot SnO_2$; в V — твердых р-ров; в VI — тройное соединение $2MgO\cdot SnO_2\cdot TiO_2$. Диэлектрич. свойства измерялись при частотах от 50 *кгц* до 20 *Мгц* при т-рах от —50 до +250° на дисках диам. от 12,7 до 38,1 *мм*, толщиной ~3,2 *мм*. Образцы прессовались под давл. 700—1050 *кг/см*² из массы, увлажненной 5%-ным р-ром крахмала. Обжиг образцов производился на платиновой фольге в течение 0,5—1 часа при 1400—1750° в зависимости от состава массы и используемого сырья. Водопоглощение образцов определялось кипячением их в течение 5 час. в CCl_4 и последующим пересчетом. Образцы с водопоглощением <0,1% подвергались испытанию. Проводящий слой на образцах получался вжиганием серебра. Приведены данные о зависимости величины диэлектрич. постоянной (K) и фактора мощности Q от частоты и т-ры измерения для составов в системах MgO—CaO—TiO_2, MgO — CaO — SnO_2, CaO—SnO_2—TiO_2, MgO — CaO—SnO_2—TiO_2. Величина K исследованных образцов колеблется в пределах 12—165 в зависимости от состава. Для большинства составов температурный коэфф. отрицательный. Образцы в системе MgO—CaO—SnO_2 характеризуются положительным температурным коэфф. И. З.

19996. Влияние механического давления на диэлектрические свойства сегнетокерамики. Синяков Е. В., Ижак И. А., Докл. АН СССР, 1955, 100, № 2, 243—246

Изучалась зависимость диэлектрич. свойств сегнетокерамики от одностороннего давления. Установлено следующее: 1. С увеличением давления уменьшается как общая, так и спонтанная поляризация. Индуцированная поляризация при этом остается почти постоянной. 2. Диэлектрич. постоянная уменьшается с увеличением давления при всех исследованных т-рах (20—180°), причем максим. уменьшение наблюдается в точке Кюри. 3. Диэлектрич. проницаемость (ДП) в сильном поле частоты 50 *гц* с увеличением давления при всех т-рах уменьшается, но относительное ее изменение больше. При комнатной т-ре это изменение составляет $3{,}10\cdot 10^{-4}$ *см²/кг*, а в точке Кюри $5{,}8\cdot 10^{-4}$ *см²/кГ*. 4. ДП с ростом давления уменьшается при всех исследуемых полях. 5. В противоположность гидростатич. давлению одностороннее сжатие смещает точку Кюри в сторону более высоких т-р, причем это смещение равно приблизительно $2{,}8\cdot 10^{-3}$ *град·см²/кГ*. Приводятся данные о влиянии смещающего электрич. поля на величину ДП и т-ру Кюри сегнетокерамики. С. Т.

19997. Фазовое равновесие в системе $BaTiO_3$—$CaTiO_3$. Де-Врис, Рой ((Phase equilibria in the system $BaTiO_3$ — $CaTiO_3$. De Vries R. C., Roy R.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, № 4, 142—146 (англ.)

Тремя различными методами исследована система $BaTiO_3$ — $CaTiO_3$ в интервале т-р 20—1900°. Система образует ряд твердых р-ров с минимумом 18 вес.% $CaTiO_3$. Область твердого р-ра быстро уменьшается с понижением т-ры. Максим. значение — при 1595°, содержание каждого твердого р-ра при этом составляет 30%. Т-ра кубически-гексагонального превращения $BaTiO_3$ быстро увеличивается с добавлением $CaTiO_3$. Тетрагонально-кубическое превращение в $BaTiO_3$ с добавлением $CaTiO_3$ медленно понижается до минимума при 105°. В. Р.

19998. Керамические материалы для ядерных реакторов. Дир (Ceramic materials for nuclear power. Dear Paul S.), Ceramic Age, 1954, 64, № 2, 36—38 (англ.)

Керамические материалы на атомных з-дах используются для плавления и термич. обработки металла для реакторов, для обеспечения высокой чистоты металла, в структурных элементах реакторов, в огнеупорных защитных покрытиях типа металлокерамики, в генераторах для передачи тепла. Материалы должны обладать большим сопротивлением радиации и коррозии. Желательно, чтобы они отличались низким коэфф. термич. расширения, высоким коэфф. теплопроводности, высокой механич. прочностью при повышенных т-рах, объемной стабильностью в отношении фазовых изменений при высоких т-рах и радиационного излучения. Г. М.

19999. Керамические покрытия для использования в ядерных реакторах.—(Ceramic coatings for use in nuclear reactors.—), Ceramic Age, 1954, **64,** № 2, 40—42 (англ.)

Разработаны керамич. покрытия для ядерных реакторов с исключительно низким коэфф. термич. ядерной абсорбции. Всего исследовано ~ 200 составов. Основная фритта, которая вводилась в различные массы для покрытий, содержит (в мол. %): SiO_2 50, 80; BaO 23,04; B_2O_3 7,49; CaO 5,72; ZnO 4,93; BeO 8,02. Средняя абсорбция нейтронов 21,7, т-ра фриттования — 1330°, т-ра размягчения 751°. Наилучшие результаты получены для покрытия содержащего в качестве огнеупорных добавок CeO или совместно CeO и Cr_2O_3 при оптимальном соотношении 65 вес. ч. фритты на 35 вес. ч. огнеупора. Хорошие результаты дал состав из 95 вес. ч. фритты на 5 вес. ч. огнеупора. Образцы подвергались испытаниям на термостойкость (нагрев до 1038° и охлаждение до комнатной т-ры) и металлографич. исследованиям, которые указали на незначительную коррозию металла, защищенного керамич. покрытием. Г. М.

20000. Метод сокращения адсорбции воды санитарными изделиями. Грайс (A method of reducing water absorption in sanitary ware. Grice L.), Brit. Clayworker, 1955, **64,** № 756, 11, 14 (англ.)

В результате поглощения пористым черепком санитарных изделий воды глазурь на них растрескивается, и на морозе все изделие легко разрушается. В целях устранения этого недостатка рекомендуется пропитка материала изделий водоотталкивающими в-вами, как, напр., 2—10%-ным р-ром силикона R 220 в смеси скипидара и ксилола в соотношении 4 : 1. Опыты показывают, что пропитанные таким образом изделия в течение 36 недель с февраля по ноябрь месяцы поглотили влаги 0,8%, в то время как необработанные — 9%. С. Т.

20001. Стабилизация процесса горения при обжиге фарфора в туннельных печах. Деликишкин С. Н., Стекло и керамика, 1955, № 9, 9—16

Рассматриваются недостатки обычной схемы регулирования тепловой работы печи и указывается на невозможность при наличии большого числа топок найти такую точку регулирования, которая позволила бы надежно изменять процесс горения, соблюдая заданные условия (т-ру, давление, состав газовой среды). Предлагается новый метод автоматич. регулирования теплового процесса при условии подачи к топкам строго определенного кол-ва топлива; стабилизация подачи топлива достигается установкой регулятора давления при газовом топливе и регуляторе расхода, разработанного ГИЭКИ, при жидком топливе. Дается схема устройства указанного регулятора. В результате применения нового метода и аппаратуры сокращена численность обслуживающего персонала на 50%, расход топлива уменьшен на 30% (доведен до 0,36 *кг* на 1 *кг* годной продукции), сокращен брак от обжига на 60% и увеличена оборачиваемость капселей на 30%. М. С.

20002. Влияние солей на водостойкость глин и суглинков Туркменистана. Тарасова Е. М., Муравьева М. Я., Изв. АН ТуркмССР, 1954, № 3, 58—62

Добавки к глинам растворимых сульфатов, хлоридов и их смесей снижают водостойкость кирпича-сырца на 30—60%. Особенно резко понижают водостойкость сырца хлориды. Сульфаты же снижают водостойкость сырца в следующем нисходящем порядке: Na_2SO_4, $MgSO_4$ $CaSO_4$. Повысить водостойкость сырца в среднем на 200—300% можно введением гидрофобных добавок — 2%-ного р-ра мылонафта, а также стеаратов Na и K. А. Ч.

20003. Опыт скоростного обжига кирпича по методу П. А. Дуванова на Бескудниковском заводе № 1. Володина Н. Н., Сокольская Н. А., Сб. тр. Респ. н.-и. ин-та местных строит. материалов, 1955, № 9, 25—40

Путем перевода печи на два огня и внедрения скоростного обжига кирпича повышенной влажности (10,3% вместо 8,5%) по методу П. А. Дуванова месячный съем кирпича с 1 *м*³ печи увеличен с 1520 до 2008 шт., а расход условного топлива на 1000 шт. кирпича снижен с 160 до 120 *кг*. Г. К.

20004. Современное состояние методов транспорта кирпича от печей до стройки. Верникке (Der gegenwärtige Stand der Transportmethoden für Ziegel vom Brennofen bis zum Mauerwerksverband. Wernicke Hans), Silikattechnik, 1955, **6,** № 4, 169—171 (нем.)

Описаны различные способы контейнеризации кирпича при транспорте его после выгрузки из печей до строительной площадки. Перечислен ряд способов комплексной малой механизации при транспортировке кирпича, разработанных в Советском Союзе. Д. М.

20005. Производство эффективных стеновых материалов из трепела Хотьковского месторождения. Фогельзанг М. Р., Белова А. Д., Сб. тр. Респ. н.-и. ин-та местных строит. материалов, 1955, № 9, 41—60

Из трепела Хотьковского месторождения был получен при добавке в шихту антрацита кирпич (К) марки «100» с об. в. 1430 *кг/м*³. Дырчатый К марок «75» и «100» с об. в. 1100 *кг/м*³ и пустотелые камни тех же марок с об. в. 990—1130 *кг/м*³ возможно получить как из чистого трепела, так и при добавке антрацита и опилок. Для изготовления трепельного К массу необходимо подготавливать сухим способом. Подсушку и помол трепела до величины зерен менее 2 *мм* рекомендуется производить на шахтной мельнице, формование К — на вакуум-прессе с разрежением 650—700 *мм* рт. ст.; сушку — в туннельной сушилке в течение 12 час.; обжиг — в туннельной печи при 1050—1100° с выдержкой при этой т-ре в течение 4 час. К. Г.

20006. Производство огнеупорных материалов. Назаров М. П., Тр. Науч.-техн. совещания по электротермии, М.—Л., Госэнергоиздат, 1954, 95—103

20007. Влияние влажности массы на свойства сырца и готовых шамотных изделий полусухого прессования. Зегжда Д. П., Науч. тр. Днепропетр. металлург. ин-та, 1955, № 33, 438—441

Степень уплотнения массы при прессовании находится в прямой зависимости от влажности. При увеличении влажности от 4 до 12% плотность сырца повышается на 10—15%. Влияние влажности массы на плотность сырца особенно велико при малых давлениях (до 200 *кг/см*²). Уд. давление находится в обратной зависимости от влажности массы. Для выявления влияния режима прессования на свойства готовых изделий спрессованные образцы после сушки обжигались при 1350° и испытывались. С увеличением влажности от 4 до 12% пористость образцов снижается на 6—8%,

в то время как увеличение давления от 200 до 800 *кг/см²* снижает пористость только на 3—5%. Отмечается особое влияние влажности массы на прочность черепка. Повышение влажности массы от 4 до 12% увеличивает прочность на сжатие в 5—6 раз. Г. М.

20008. **Применение полудинасового кирпича в керамической промышленности. Кригер** (Use of semi-silica brick in the ceramic industry. Kreger John M.), J. Canad. Ceram Soc., 1955, **24**, 94—99 (англ.)

Полудинасовый кирпич пригоден для службы в условиях длительного воздействия т-р в пределах 1100—1360°. Обладая постоянством объема, он лучше по сравнению с обычным огнеупорным кирпичом обеспечивает прочность сводов периодич. печей. Оплавляясь с поверхности, он покрывается защитным слоем глазури, предохраняющим кирпич от структурных изменений и от поверхностного искрашивания. Этот защитный слой предохраняет кладку горна как от инфильтрации тепла к внешней стенке, так и от проникновения холодного воздуха внутрь горна. Приводится пример службы горна из такого полудинасового кирпича в течение 29 лет без ремонта. С. Т.

20009. **Водоустойчивые доломитовые огнеупоры в печи. Синянский, Бэрбулеску, Лёбель, Кислинг** (Comportarea refractarelor dolomitice stabilizate în cuptorul electric Siniansky V., Barbulescu El., Löbel R., Kissling Al.), Metalurgia, 1954, **5**, № 1, 1—5 (рум.; резюме русс.)

20010. **Влияние CaO на гидратацию алюминатов и образование сульфоалюмината кальция. Москвин В. М., Рубецкая Т. В.** В сб. Исследования. Бетоны и вяжущие. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 120—126

Изучалось влияние гидрата окиси Ca на процесс гидратации алюминатов и образование сульфоалюмината Ca (I). Гидратация C_3A в насыщ. р-ре $Ca(OH)_2$ протекает очень медленно. Гидратация менее основных алюминатов в насыщ. р-ре $Ca(OH)_2$ значительно ускоряется, сопровождаясь поглощением CaO из р-ра. Наибольшее кол-во CaO поглощается C_3A_5. Введением $Ca(OH)_2$ в малоосновные алюминаты можно ускорить или замедлить процесс образования I. Наличие избыточного кол-ва CaO не только тормозит образование СК, но и изменяет характер образующихся кристаллов. Основная масса I при этом будет образовываться не в р-ре, а на поверхности негидратированного C_3A в твердой фазе. При сульфатной коррозии особенно опасным для бетона является образование I в виде сферолитов вокруг негидратированного C_3A, а не вообще образование этой соли. Б. В.

20011. **Исследование влияния содержания извести в сырьевой смеси и дисперсности песка на прочность известково-кремнеземистых материалов автоклавного твердения. Кржеминский С. А.,** Сб. тр. Респ. н-и. ин-та местных строит. материалов, 1955, № 9, 225—244

Прочность и об. вес известково-кремнеземистых материалов зависят от кол-ва извести, содержавшейся в сырьевой смеси. Существует оптимальное содержание извести, при котором получается наибольшая прочность и об. вес изделий. При оптимальном содержании извести прочность изделий зависит от давления пара, длительности запаривания и уд. поверхности кремнеземистого компонента. Так, при домоле песка с уд. поверхностью 165 *см²/г* до уд. поверхности 835 *см²/г* и давлении пара 16 *ати* прочность известково-кремнеземистых материалов повышается при одновременном незначительном уменьшении об. веса. Г. К.

20012. **Исследование процесса взаимодействия основных глинообразующих минералов с известью при водотепловой обработке. Бутт Ю. М., Паримбетов Б.,** Сб. тр. Респ. н.-и. ин-та местных строит. материалов, 1955, № 9, 95—116

Образцы на основе монотермитной и каолиновой глин, смешанные с известью, имеют после автоклавной обработки сравнительно невысокую прочность, неморозостойки, а на основе монтмориллонитовой глины— практически не имеют прочности. Наибольший интерес в качестве сырья для изготовления автоклавных известково-глиняных изделий имеют лессовидные суглинки. Прочность изготовленных из них образцов при активности массы в 5—6% составляла после пропаривания при атмосферном давлении 194 *кг/см²*. При автоклавной обработке при давлении 4 *ати* в течение 8 час. прочность изделий составила 259 *кг/см²*, а при давлении 8 *ати* в течение того же срока — до 306 *кг/см²*. При давлении 4 и 8 *ати* и 8-час. пропаривании образцы были морозостойкими, а при 4—6-час. пропаривании — неморозостойкими. При автоклавной обработке образуются гидросиликаты (ГСК) и гидроалюминаты Ca (ГАК) состава $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ и $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$. Образование ГСК протекает более полно при высокой т-ре пара (150—200°), а ГАК — при низких т-рах (100—120°). Основное влияние на прочность изделий оказывает ГСК, являющийся более прочным цементирующим в-вом, чем ГАК. Низкое качество образцов из каолиновой и монотермитной глин объясняется большим содержанием в них ГАК, высокой дисперсностью глины и отсутствием заполнителей из твердых пород. Г. К.

20013. **Силикатферритный кирпич. Мазо М. Г.,** Сб. науч. тр. Днепроп. инж.-строит. ин-та, 1955, № 1—2, 17—42

Установлена возможность использования шламов кварцито- и рудообогатительных ф-к Криворожского бассейна в качестве сырья для произ-ва силикатферритного кирпича, который обладает высоким сопротивлением изгибу (~37 *кг/см²*), водостойкостью не ниже водостойкости обыкновенного кирпича, удовлетворительной морозостойкостью, теплопроводностью в сухом состоянии, примерно равной теплопроводности обыкновенного кирпича (~0,50 *ккал/м град час*). Технология произ-ва силикатферритного кирпича аналогична произ-ву силикатного кирпича. Предлагается применение этого кирпича для возведения наружных и внутренних стен, фундаментов и наружных стен помещений с повышенной влажностью. Г. К.

20014. **Исследование влияния активизаторов на сокращение времени производства и на улучшение технических свойств известково-песчаного кирпича. Русецкий** (Badanie wpływu aktywizatorów na skrócenie czasu produkcji i poprawę właściwości technicznych cegły wapienno-piaskowej. Rusiecki Aleksander), Mater. budowl., 1955, **10**, № 2, 31—41 (польск.)

Предел прочности кирпича при сжатии больше всего при применении NaOH и Na_2CO_3 в кол-ве до 0,5—1,0%, в меньшей степени в случае применения сульфата Na и жидкого стекла. На другие свойства кирпича активизаторы не оказывают существенного влияния, за исключением NaOH, влияющего на уменьшение водопоглощения, повышение об. веса и понижение формовочной влажности массы. Во всех случаях на образцах образуются выцветы, наибольшие для Na_2SO_4, меньше для Na_2CO_3, что имеет значение для кладки стен во влажном климате. Хорошие результаты дает примешивание к активизаторам мелкозернистых кварцевых добавок. Е. С.

20015. **Условия образования сульфоалюмината кальция из алюминатов и гипса при динамическом равновесии. Рубецкая Т. В.** Исследования. Бетоны и вяжущие. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 95—119

Исследовались условия образования сульфоалюмината Ca (СК) из алюминатов различной основности (C_3A, C_5A_3, CA, C_3A_5) и гипса. Были использованы синтезированные кристаллич. алюминаты. Гипс вводился в виде насыщ. р-ра и в виде взаимно насыщ. р-ра гипса и гидрата окиси Ca. При введении гипса в систему в твердой фазе в виде двуводного гипса жидкая фаза состояла из дистилл. воды или насыщ. р-ра гидрата окиси Ca, причем последний оказывал большое влияние на кинетику процесса образования СК. Для изучения условий образования СК исследовалась скорость образования СК и определялась равновесная конц-ия иона SO_4'', при которой образование СК возможно. Если конц-ия CaO близка к 0,400 *г / л* (равновесная конц-ия $C_3A \cdot H_2O$ в дистилл. воде), то в р-ре находится значительное кол-во глинозема и образование СК происходит в жидкой фазе. Если конц-ия свободной CaO близка к равновесной конц-ии $C_4A \cdot nH_2O$ (1,070—1,080 *г/л*), то содержание глинозема снижается почти до нуля, а образование СК происходит с участием твердой фазы. СК образуется в виде сферолитов вокруг зерен C_3A, разрушая структурные элементы цементного камня и бетона. По этой причине из цементов, содержащих различные алюминаты Ca, наименьшей сульфатостойкостью обладают портландцементы, в которых в результате гидролиза всегда имеется избыток CaO. Скорость образования СК в случае применения в качестве жидкой фазы дистилл. воды находится в прямой зависимости от основности алюмината. Свободная CaO по-разному влияет на скорость образования СК. В присутствии CaO, C_3A и гипса скорость образования СК понижается ввиду отсутствия глинозема в жидкой фазе. Для менее основных алюминатов влияние свободной CaO на скорость образования СК определяется соотношением. кол-в CaO и алюмината. В условиях равновесия в присутствии алюминатов как в дистилл. воде, так и в насыщ. р-ре гидрата окиси Ca образуются кристаллы высокосульфатной формы СК. Образование низкосульфатной формы СК в условиях равновесия не наблюдалось. Б. В.

20016. Критические замечания в связи с применением ксилолита в качестве настила для полов. Х е й м б е р г е р (Steinholz, eine kritische Betrachtung zum Fußbodenproblem. H e i m b e r g e r W a l t e r), Betonstein Ztg., 1955, **21**, № 8, 371—374 (нем.)

Рассматривается влияние тонкости помола каустич. магнезита на строительные свойства ксилолита, а также на процессы, протекающие при схватывании и твердении ксилолитовой массы. Отмечается, что качество ксилолита в значительной степени зависит от конц-ии примененного р-ра $MgCl_2$ и величины водн. добавки, причем увеличение конц-ии р-ра $MgCl_2$ вызывает более интенсивное образование $Mg(OH)_2$. Исследование с помощью электронного микроскопа показало, что из желеобразного гидрата окиси Mg понемногу образуются кристаллы игольчатой формы. Особо подчеркивается отрицательное влияние избыточной воды на процесс схватывания и твердении ксилолита. В соответствии с германскими нормами DIN 272 отношение между окисью Mg и хлористым Mg должно быть в пределах 1 : 2. Е. Ш.

20017. Использование золы ТЭЦ для строительных растворов. С т а м е н о в, Т а с е в (Използуване на пепелите от топлоелектрическите централи за строителни разтвори. С т а м е н о в С т а м е н, Т а с е в П е т ъ р), Строителство, 1955, **2**, № 6, 7—10 (болг.)

Средний хим. состав золы болгарских ТЭЦ (в %): CaO 2,4, SiO_2 55, Al_2O_3 25. При 30—40%-ной дозировке CaO в золе получены наибольшие показатели прочности при сжатии. Для ускорения процессов гидратации, карбонизации и кристаллизации необходимо известково-зольные р-ры выдерживать во влажной среде, высокой т-ре и под давлением. Получены удовлетворительные результаты в использовании золы для получения пенозольных кирпичей и пенозольно-карбонатных блоков. Р. Р.

20018. Зерновой состав и форма зерен каменных строительных материалов для асфальтовых дорог. К у н а т (Kornzusammensetzung und Kornform von Gesteinsbaustoffen im bituminösen Straßenbau. K u n a t h H.), Bauplanurg und Bautechnik, 1955, **9**, № 4, Strassentechnik, 25—28 (нем.)

Сравнительно быстрое разрушение дорожных покрытий до сего времени объяснялось, как правило, плохим качеством еще малоисследованных буроугольных дегтей. Осмотром ряда дорожных покрытий установлено, что причину дефектов следует искать в неудовлетворительном зерновом составе каменных материалов. Предлагается пересмотреть действующие германские нормы и требования к дорожным каменным материалам. Е. Ш.

20019. Влияние фтора в присутствии фосфатов на реакцию образования и кристаллизацию клинкерных минералов. С и м а н о в с к а я Р. Э., В о д з и н с к а я З. В., Цемент, 1955, № 5, 12—14

Для изучения влияния F на процесс клинкерообразования в присутствии фосфатов выполнены лабор. обжиги шихт, в которых в качестве известьсодержащего компонента применен прокаленный апатитовый фосфогипс. Фторид Ca вводился в шихту в кол-ве 0,75—3,0%. Содержание P_2O_5 в продуктах обжига 3—15%. Обжиг шихты производился при 1450° в течение 20 мин. Приведены результаты микроскопич. исследования минералов, образующихся в присутствии P_2O_5 и плавикового шпата при термич. обработке шихты. Для сравнения приведены обжиги шихт, в которых фосфоангидрит заменен $CaCO_3$ и $CaSO_4$. В присутствии фосфатов F положительно действует на р-цию образования и кристаллизации минералов-силикатов и играет роль стабилизатора фазы трехкальциевого силиката. В присутствии фторида Ca из сырьевых смесей, содержащих фосфаты (3—5% P_2O_5 в клинкере), можно получить портландцемент, в составе которого будет находиться 50—60% алита. П. З.

20020. Ускоренный гидротермальный метод испытания цементов. К о т о в В., Новости нефт. техники Стр-во и монтаж, 1955, № 4, 43—48

Рекомендуется определять марку цемента путем испытания на изгиб балочек из пластичных р-ров с добавкой 2% $CaCl_2$ размером 4×4×16 *см*, выдержанных во влажной атмосфере при 80° в течение 84 час. Предел прочности при сжатии определяется по ф-ле $R_{сж}=3,10R_{изг}/(1-0,1R_{изг})$. Метод дает хорошие результаты как для алитовых, так и для белитовых цементов. Е. Ш.

20021. Ускоренный метод определения прочности цементов. Д и н е с к у, К о в а л и у (Metoda rapidă R_{cf}/R_{tf} pentru determinarea rezistenţelor mecanice ale cimenturilor. D i n e s c u R., C o v a l i u I.), Standardizarea, 1955, **7**, № 5, 6—9 (рум.; резюме русс.)

Метод, позволяющий определять в течение 28 час. прочность цементов, основан на зависимости поведения цемента при кипячении от значения соотношения прочности на сжатие $R_{сж}$ к прочности на растяжение $R_{раст}$ прокипяченных образцов. Метод заключается в том, что образцы размером 4×4×16 *см*, изготовленные из чистого цементного теста, выдерживаются 24 часа во влажном воздухе, затем кипятят в воде в течение 4 час., после чего определяются $R_{сж}$ и $R_{раст}$. Опыты, проведенные с 430 видами цементов, показали, что прочность на сжатие через 28 суток зависит от соотношения $R_{сж}/R_{раст}$, характерного для каждого цемента. Резуль-

ХИМ

таты, полученные при определении прочности цементов по описанному методу, мало отличаются от данных, полученных при испытаниях цементов по стандартному методу. Предварительные опыты показали возможность использования метода для определения марки бетонов. Я. М.

20022. **Исследование механизма реакций между щелочными компонентами цемента и заполнителями.** Браун (Some observations on the mechanics of alkali-aggregate reaction. Brown L. S.), ASTM Bull., 1955, № 205, 40—46 (англ.)

20023. **Улучшенный ангидритовый цемент.** Парепяну (Cimentul de anhidrit ameliorat. Parepeanu Gh.), Ind. construcţiilor şi mater, constru, 1955, **6**, № 7, 377—383 (рум.; резюме русс.)

Путем тонкого размола ангидрита, обожженного при 700°, и смешения его с молотой негашеной известью возможно получить ангидритовый цемент. Смешение ангидрита с трасом и молотой известью дает новое вяжущее, обладающее гидравлич. свойствами. На этом вяжущем получен р-р марки «300». Е. Ш.

20024. **О контроле тонкости помола цемента для асбошиферной промышленности.** Маламуд М. М., Московских А. В., Цемент, 1955, № 4, 26

Учитывая, что тонкость измельчения цемента недостаточно точно характеризуется остатком на сите № 0085, предлагается нормировать тонкость помола цемента для асбоцементных изделий по уд. поверхности, сохраняя в измененном виде и браковочную норму по остатку на сите. В. З.

20025. **Химические реакции при пропаривании изделий на портландцементе при высоких давлениях.** Хансен (Chemical reactions in nigh-pressure steam curing of portland cement products. Hansen W. C.), J. Amer. Concrete Inst., 1953, **24**, № 9, 841—855 (англ.)

В промышленном произ-ве изделий на портландцементе (ПЦ), пропариваемых под высоким давлением в автоклавах, применяется смесь пылевидного кремнезема с цементом в соотношении 30 : 45, что соответствует отношению $CaO : SiO_2$ примерно 1 : 1. Распространенный режим твердения изделий: выдержка до тепловой обработки 2 часа, подъем т-ры до 175° 1,5 часа, выдержка при 175° 8 час. и понижение давления до атмосферного 15 мин. Приводится обзор литературы по вопросам хим. р-ций в портландкремнеземистом тесте ($CaO : SiO_2 \sim 1 : 1$), указывающих на те изменения, которые могут произойти в период пропаривания изделий на базе ПЦ при обычных и повышенных т-рах. Рассматриваются р-ции в системе $CaO — SiO_2 — H_2O$ и $CaO—SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3—SO_3—H_2O$ при обычных и повышенных т-рах и условия образования гидратных соединений. На основании обобщения литературных данных сделаны выводы о том, что в период 2-часовой выдержки изделий при нормальных т-рах происходят следующие р-ции: 1) некоторое кол-во $3\ CaO \cdot SiO_2$ вступает в р-цию и дает $Ca(OH)_2$ и гидрат силиката кальция $CaO : SiO_2 < 1{,}65$ (**I**) или $CaO : SiO_2 = 1{,}90—1{,}94$ (**II**); 2) некоторое кол-во $2CaO \cdot SiO_2$ вступает в р-цию и дает **I** или (и) **II**; 3) некоторое кол-во $3\ CaO \cdot Al_2O_3$ вступает в р-цию с $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, давая $3\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$; 4) некоторая часть $4\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ вступает в р-цию с $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и $Ca(OH)_2$, освобожденным $3CaO \cdot SiO_2$, образуя твердые р-ры $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot aq$ и $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot aq$. При нагревании изделий до 100° или несколько более скорость этих р-ций, возможно, увеличивается. Возможно, что при этих т-рах $3CaO \cdot Al_2O_3$ вступает в р-цию с водой с образованием $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$. Может быть, что $4\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ вступает в р-цию с водой и $Ca(OH)_2$, образуя твердый р-р $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ и $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Сульфоалюминат, а также образующиеся при этом твердые р-ры сульфоалюмината и сульфоферрита, возможно, разлагаются на $3\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ и $3\ CaO \cdot Fe_2O_3$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. В процессе этого разложения могут образоваться твердые р-ры алюмината и феррита. При приближении т-р к 100° и некотором ее превышении $2CaO \cdot SiO_2$ и $3CaO \cdot SiO_2$ могут образовать гидросиликаты **I** или **II**, которые, в свою очередь, переходят в $2CaO \cdot SiO_2 \cdot aq$ (α-гидрат). Некоторое кол-во $3CaO \cdot SiO_2$ может непосредственно гидратироваться в $3\ CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$. $Ca(OH)_2$, выделившийся из $3CaO \cdot SiO_2$, соединяется с пылевидным кварцем, возможно образуя первую форму гидросиликата **I** с низким содержанием извести. Это соединение, повидимому, вступает в р-цию с дополнительным $Ca(OH)_2$, образуя более основной гидросиликат. Хотя соотношение $CaO : SiO_2$ в цементном тесте с мелкозернистым кремнеземом $< 1 : 1$, вполне вероятно, что р-ция между $Ca(OH)_2$ и кремнеземом в течение сравнительно краткого (восьмичасового) периода при предельных т-рах и давлениях будет происходить лишь на поверхности зерен кремнезема. Тот факт, что $2CaO \cdot SiO_2$ α-гидрат был выявлен в актоклавных изделиях из ПЦ и что **I** был выявлен в автоклавных силикатных изделиях, показывает известный прогресс в процессе определения структуры этих изделий. П. З.

20026. **Повышение солестойкости портландцемента.** Масликова З., Бережненко Е., Сб. работ науч. студ. об-ва Львовск. политехнич. ин-та, 1955, вып. 2, 25, 92—95

Солестойкость портландцемента может быть повышена введением в него поверхностноактивных добавок (фталевой к-ты и сульфитно-спиртовой барды). В. З.

20027. **Фильтрующая способность цементных шламов некоторых заводов Главвостокцемента.** Чебуков М. Ф., Игнатьева Л. П., Цемент, 1955, № 4, 6—9

Подогрев шлама до 60° увеличивает производительность фильтров. Наиболее быстро обезвоживается шлам из непластичных материалов: известняка, доменного шлака, песка. Введение сульфитно-спиртовой барды снижает производительность фильтра при фильтрации шлама на 20—40%. Высокая производительность фильтра по сухому остатку получена при фильтрации подогретого шлама, состоящего из известняка и лёсса. В. З.

20028. **Строительные плиты из цемента и древесных материалов.** Телль (Träbetong. Tell W.), Trävaruindustrien, 1955, № 12, 296, 298, 300 (швед.)

Описаны свойства строительных плит из цемента и древесной шерсти, опилок и т. п. и способы предварительной хим. обработки древесины для удаления углеводов и смол, замедляющих схватывание цемента. К. Г.

20029. **Получение быстротвердеющего цемента из тонких фракций, уловленных рукавными фильтрами.** Гречушников С. Я., Кошеленко В. И., Мазуров Д. Я., Завадский Я. М., Цемент, 1955, № 5, 25—27

Приведена схема рядового помола цемента на Оршанском цементном з-де и видоизмененная схема, предусматривающая получение мельчайшей пыли непосредственно из рукавного фильтра и упаковку ее в бумажные мешки. Лабор. испытания показали, что рост механич. прочности цемента из фильтра в начальные сроки твердения примерно в полтора раза выше по сравнению с цементом рядового помола. Выпуск высокопрочного цемента посредством отбора тончайших фракций из рукавных фильтров возможен лишь при условии размола клинкера без примесей гидравлич. или инертных добавок. П. З.

20030. **Грануляция цементных сырьевых материалов при сухом способе производства.** Френкель М. Б., Цемент, 1955, № 4, 9—12

При обжиге клинкера во вращающихся печах, работающих по сухому способу, под воздействием высокой т-ры отходящих газов из увлажненной сырьевой смеси бурно выделяется влага и непрочные комочки материала, рассыпаясь в зоне подсушки печи, образовывают большое кол-во пыли. При питании печи прочными гранулами сырьевой смеси размером 5—10 *мм* пылевыделение может быть значительно снижено. Сухие гранулы >10 *мм* менее прочны при сжатии и истирании. Гранулы в 5—50 *мм*, получаемые при влажности, равной молекулярной влажности, достаточно прочны, хорошо выдерживают режим сушки, создают высокую газопроницаемость. Истираемость гранул пластичных глин меньше истираемости доменных шлаков более чем в 30 раз. Введение в известняково-шлаковую сырьевую смесь 5% глины снижает пылеобразование на 40—50%. Добавка 1—2% сульфитно-спиртовой барды также повышает прочность сухих гранул. В. З.

20031. Влияние гидравлических добавок на кинетику накопления сульфатов и коррозионные процессы, происходящие в цементах. Ташпулатов Ю. Т., Глекель Ф. Л., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 8, 822—830

Портландцемент с достаточным содержанием глинита обладает высокой сульфатостойкостью, несмотря на образование в процессе твердения большего кол-ва сульфоалюмината (СА) по сравнению с другими цементами. Образование СА в процессе твердения портландцемента с 40% глинита является положительным фактором, так как он при этом кристаллизуется из жидкой фазы в результате взаимодействия $CaSO_4$ с алюминатами, понизившими свою основность за счет связывания извести добавкой. Этот цемент, как и трепельный портландцемент, твердеет в сульфатных р-рах с повышением прочности во времени. При твердении цементных образцов в р-ре Na_2SO_4 в случае добавки глинита кристаллизуется преимущественно СА, а в случае добавки трепела и без всяких добавок одновременно протекает кристаллизация большего кол-ва гипса. В. З.

20032. Черноземное вяжущее. Арефьев А., Сельский строитель, 1955, № 8, 16—18

Предлагается использование черноземного вяжущего для строительства шоссейных дорог, устройства с.-х. токов, площадок, полов в складских помещениях и домах, а также в качестве подготовки под асфальтобетонное покрытие автодорог. Примерный состав компонентов черноземного вяжущего (вес. %): черноземного грунта (в смеси с 1,0—1,5% извести) 52, песка (с модулем крупности 1,4—1,5) 42,5, портландцемента 3,5, хлористого Ca в пересчете на безводн. 0,25—0,35, хлорного Fe в пересчете на безводн. 0,1—0,15, содержание в грунте колл. фракций $\geqslant 20$, органич. и минер. в-в $\leqslant 5$. Г. К.

20033. Исследование свойств растворов и бетонов методами рентгенографии. Лещинский М. Ю., Строит. пром-сть, 1955, № 8, 47

Для определения величины и характера пористости материалов предлагается производить рентгенографич. фотографирование образца с последующим насыщением р-ром контрастных в-в и вторичным фотографированием. При применении предложенного метода удалось, в частности, установить целесообразность использования кислых гранулированных доменных шлаков для обогащения мелкозернистых песков в бетоне с целью устранения непрерывности капилляров в растворенной части. См. также РЖХим, 1954, 16966. Е. Ш.

20034. Экспериментальное исследование морозостойкости бетона. Бергстрём (Frysförsök med cementbruk. **Bergström Sven G.**), Betong, 1955, **40**, № 2, 107—125 (швед.; резюме англ.)

Исследовано влияние состава бетона на морозостойкость (М). Испытания произведены через 7 и 28 суток; разница в результатах обеих серий была незначительна. Цикл замораживания состоял из охлаждения на воздухе до —15° и оттаивания в воде при 5°. Результаты опытов показали, что в р-рах одинаковой консистенции при различной величине В/Ц и содержания цемента на М бетонов влияла преимущественно величина В/Ц. Если В/Ц или содержание цементного теста или состав заполнителя изменяется так, что р-р становится более текучим, тогда М снижается. Влияние В/Ц и содержания цементного теста может быть выражено произведением этих двух величин. С повышением величины водопоглощения бетона понижается его М. Степень уплотнения бетона заметного влияния на М не оказывает. К. Г.

20035. Структура цементного камня и прочность бетона при длительном твердении. Скрамтаев Б. Г., Астреева О. М., Лопатникова Л. Я., Цемент, 1955, № 5, 9—12

Приведены результаты исследования образцов бетона, хранившихся длительное время (до 17 лет) в камере нормального твердения при относительной влажности воздуха 90—95%. Образцы в виде кубов с ребром 20 *см* были изготовлены из плотного бетона на различных цементах марки не ниже «400». Бетонная смесь уплотнялась двумя способами: пластичная смесь — штыкованием и менее подвижная — вибрированием. Расход цемента 350 *кг/м*^{3}, В/Ц 0,50—0,40. Наряду с определением прочности бетона произведено петрографич. исследование структуры цементного камня, взятого из бетона. Все испытанные в возрасте 16—17 лет бетоны на различных портландцементах (за исключением цемента Брянского з-да) дали примерно одинаковую прочность 600—778 *кг/см*^{2}. Прочность вибрированного бетона в сроки твердения 6—17 лет немного выше прочности образцов из пластичной смеси, уплотненной штыкованием. В структуре цементного камня в течение длительного времени сохраняется гелеобразная масса. Образующиеся через 16—17 лет кристаллич. новообразования имеют настолько незначительную величину, что определить их оптич. константы или форму кристаллов не представляется возможным. В структуре цементного камня, взятого из бетона на портландцементе, твердевшего 16—17 лет, сохраняются непрогидратированные обломки цементного клинкера (30—40%). Эти обломки состоят из кристаллов алита, белита и промежуточного в-ва. Избирательной гидратации клинкерных минералов не происходит. При длительном твердении шлако-портландцемента клинкерные минералы гидратируются полностью; встречаются неполностью гидратированные обломки шлакового стекла. П. З.

20036. Бетонирование покрытий на мерзлом грунте. Михайлов А. В., Калмыков В. Т., Бетон и железобетон, 1955, № 6, 207—210

Проведены исследования по развитию принципа «термосного» выдерживания бетона без предварительного прогрева основания и без последующих дополнительных затрат на обогрев уложенного бетона. Такой метод бетонирования назван «холодным термосом». На протяжении ряда лет, пользуясь этим методом, забетонировали покрытия из тонких плит в различных, районах страны и в различные периоды зимнего сезона. Работы проводились с бетоном на портландцементе различного состава марки «400» при расходе его 300—350 *кг/м*^{3} и при В/Ц 0,5—0,55. В бетонную смесь вводился $CaCl_2$ или смесь $CaCl_2$ с NaCl. Из составляющих бетон материалов только вода, как правило, подогревалась, а в некоторых случаях обходились без ее подогрева. Бетон укладывался на заранее подготовленное земляное корыто или на слой песка и по уплотнении его сразу

утеплялся опилками, шлаками, измельченным торфом. Укладка и выдерживание бетона производились при т-ре наружного воздуха до —27°. Исследования показали, что при благоприятных гидрогеологич. условиях вполне возможно бетонировать покрытия на мерзлом основании и обеспечить приемлемое нарастание прочности бетона путем термосного выдерживания по методу «холодного термоса». П. З.

20037. Бетон. Уль (Beton. Uhl F.), Österr. Z. Elektrizitätswirtsch., 1955, **8**, № 9, 342—348 (нем.)

Описываются 2 автоматич. бетонных з-да мощностью по 90 *м*³ бетона в час. З-ды оборудованы обогатительными установками для заполнителей: установкой для промывки и рассева песка на две фракции (мельче 1,5 *мм* и 1,5 —4 *мм*), установкой для обогащения гравия. Применяющиеся составы бетонов: бетон для массивных сооружений — цемент 210 *кг*; заполнители (по фракциям): 0,1—1,5 *мм* — 147 *кг*, 1,5—4 *мм* — 215 *кг*, 4—7 *мм* — 242 *кг*, 7—35 *мм*—751 *кг*, 35—105 *мм* — 763 *кг*, вода с добавками 88 *л*; бетонные смеси, подаваемые насосами,— цемент 260 *кг*, песок 1180 *кг*, гравий 1065 *кг*, вода с добавками 138 *л*. Е. Ш.

20038. Неавтоклавный газобетон на шлаковом цементе мокрого помола. Якуб И. А., В сб. Исследования. Бетоны и вяжущие. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 48—62

Для изготовления шлакового цемента мокрого помола и газобетона (теплоизоляционного и конструктивного) была применена зола гидроудаления ТЭЦ, шлак паровозный (смесь шлаков бурых и каменных углей), доменный гранулированный шлак, известняк, гипсовый камень, известь негашеная и алюминиевая пудра. Определялись следующие свойства газобетона: прочность, морозостойкость, сорбционное увлажнение, водопоглощение, структура. Опытами установлено, что при получении газобетона добавка извести составляет 20—30 вес.% шлакового цемента (на сухое в-во). Добавка газообразователя (алюминиевой пудры) для теплоизоляционного газобетона (ТГ) 0,5%, а для конструктивного газобетона (КГ) 0,3%. ТГ характеризуется прочностью на сжатие до 20 *кг/см*², водопоглощением до 50 об.%, меньшим, чем у пенобетона, коэфф. теплопроводности, неморозостойкостью. Снижение водопоглощения ТГ и повышение его морозостойкости может быть достигнуто введением гидрофобных добавок или обработкой поверхности гидрофобизирующими р-рами. КГ характеризуется прочностью на сжатие до 85 *кг/см*², водопоглощением до 50 об. %, коэфф. теплопроводности, меньшим, чем для пенобетона. КГ об. в. 700 *кг/м*³ может быть морозостойким при применении некоторых видов шлаков и гидрофобных добавок. Газобетон на цементе мокрого помола шлаков можно рекомендовать для опытного внедрения на строительстве. П. З.

20039. Неавтоклавный пенобетон на шлаковом цементе мокрого помола. Якуб И. А., Лизогуб А. А., В сб. Исследования. Бетоны и вяжущие. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 63—70

Пенобетон (П) приготовляли на цементе мокрого помола из доменных гранулированных шлаков с добавкой известняка и гипсового камня. При изготовлении П добавляли негашеную известь. Изучались физ.-мех. свойства П: структура, воздухостойкость, прочность, водопоглощение, морозостойкость, коэфф. теплопроводности, сорбционное увлажнение. На основе шлакового цемента мокрого помола при содержании молотой негашеной (или гашеной) извести в кол-ве 30% и В/В = 0,65—0,70 можно получить теплоизоляционный и конструктивный П с пределом прочности при сжатии соответственно 15 и 45 *кг/см*². Применение негашеной извести < 30%, а также замена негашеной извести гашеной снижает прочность П. П. З.

20040. Производство активированного шлакобетона. Чижек (Výroba aktivovaného škvárobetonu. Čižek V.), Stavivo, 1955, **33**, № 7, 234—235 (чеш.)

Буроугольный шлак может быть успешно активизирован цементом, известью или смесью цемента, извести и хлористого Ca путем мокрого помола на бегунах. Могут быть использованы отходы извести карбидного и других произ-в. Е. С.

20041. Испытание бетономешалок. II. Влияние исходных материалов и составов смесей. Керкхем (The testing of concrete mixers. II. The effect of the materials used and mix proportions. Kirkham R. H. H.), Cement, Lime and Gravel, 1953, **28**, № 3, 116—122 (англ.)

Приведены результаты опытов, показывающие зависимость однородности бетонной смеси от состава и бетона, вида заполнителей и времени перемешивания в бетономешалке. Ч. I см. РЖХим, 1955, 12262. П. З.

20042. Расчет состава и способ производства бетона. Ду Цзи-минь （混凝土配合比設計及施工實例. 杜濟民）, 新科學, Синькэсюэ, 1954, № 2, 30—35 (кит.)

Рассматриваются методы расчета состава бетона в зависимости от исходного сырья и области применения. Описываются различные способы смешения. М. Б.

20043. Бетонные заводы непрерывного действия с автоматическим регулированием пластичности бетонной смеси. Бойко А. Г., Механиз. стр-ва, 1955, № 7, 23—28

Бетоносмесительные установки (БУ) непрерывного действия значительно лучше БУ цикличного действия, однако они не обеспечивают заданных свойств бетонной смеси, что объясняется отсутствием проверенных способов непрерывного измерения влажности заполнителей и непрерывного регулирования подвижности. Недостатком этих БУ является также одновременность загрузки и перемешивания всех компонентов. При последовательной загрузке цемента, воды, песка и крупного заполнителя или цемента, воды и смеси заполнителей прочность бетона повышается на 25—35%, а производительность БУ повышается ~30%. Способы определения влажности песка и пластичности смеси по измерению омического сопротивления не оправдали себя. Отечественными н.-и. ин-тами установлена возможность измерения степени пластичности бетонной смеси в процессе ее приготовления с помощью стального цилиндра, вращающегося в смеси с постоянной угловой скоростью. Описываются: технология непрерывного приготовления бетонной смеси, заключающаяся в раздельном приготовлении цементного р-ра (теста) с последующим непрерывным смешением его с заполнителем при автоматич. регулировании качества бетонной смеси; измерительные и регулирующие устройства, связанные с вращающимся цилиндром; порядок установки цилиндра в БУ. Е. Ш.

20044. О «холодном» бетоне. Грабинский Е. К., Исаков Л. Г., Сб. материалов о новой техн. и передов. опыте в стр-ве, 1955, № 8, 24—27

Описывается опыт применения «холодного» бетона, показывающий возможность использования метода хим. противоморозной защиты не только для бетонных, но и для железобетонных конструкций. Применение «холодного» бетона в железобетонных конструкциях может быть допущено при следующих условиях: максим. величина относительной влажности воздуха в помещениях 60%, применение средне- и малоалюминатных алитовых портландцементов, наличие достаточно плотной бетонной смеси В : Ц⩽0,6, диаметр рабочей арма-

туры ⩾ 6 *мм*, толщина защитного слоя ⩾ 1,5 *см*. Г. К.

20045. Как производить анализ бетона. Цао Бинчжэн (怎樣分析混凝土, 曹炳正), 工程建設, Гунчэн цзяньше, 1954, № 11, 43—47, 57 (кит.)

Автор останавливается на необходимости анализа бетона, основных теоретич. предпосылках и конкретных практич. действиях по проведению анализа. Дается описание необходимых приборов, последовательности работ и обработка результатов анализа. М. Б.

20046. Действие на бетон переменного замораживания и оттаивания. Панфилова Л. М., Трансп. стр-во, 1955, № 6, 19—21

Для ответственных бетонных и железобетонных сооружений, подвергающихся попеременному замораживанию и оттаиванию, рекомендуется применять только портландцемент с В/Ц, не превышающим 0,7, а для суровых условий и капитальных сооружений 0,6. Расход цемента в бетоне должен быть ⩾250 *кг/м*³. Шлако-портландцемент марки не ниже 400 может применяться с В / Ц⩽0,5. Пуццолановый портландцемент не может быть применен в сооружениях, подвергающихся попеременному замораживанию и оттаиванию. В. З.

20047. Определение состава бетона. Колев (Определяне състава на бетона. Колев Ст.), Строителство, 1955, **2,** № 6, 1—7 (болг.)

В качестве нового критерия зернового состава заполнителей в бетоне предлагается уд. поверхность, которая определяется на основе результатов просеивания по ф-ле: $f_c = [13,81/s\ (d_2 - d_1)] \cdot \lg\ (d_2/d_1)$, где s — осадка конуса, d_1 и d_2 — диаметры зерен. В результате многочисленных опытов установлено, что заполнители равноценны, если они имеют одинаковую уд. поверхность независимо от их зернового состава. Для данной марки бетона и данной подвижности бетонной смеси определение состава бетона производится при помощи графиков, выражающих зависимость между кол-вом цемента, В/Ц, уд. поверхностью и растекаемостью, кол-вом песка и крупного заполнителя. Р. Р.

20048. Теплота гидратации бетона. Раструп (Heat of hydration in concrete. Rastrup Erik), Mag. Concrete Res., 1954, **6,** № 17, 79—92 (англ.)

Приведены результаты испытаний 30 портландцементов, на основании которых сделаны следующие выводы: теплота гидратации цемента меняется в зависимости от значения В/Ц; можно установить зависимость между теплотой гидратации и прочностью бетона; если известны размеры и форма испытываемых образцов бетона и способ их теплоизоляции при испытании, а также свойства цемента, можно предсказать кривую процесса твердения; если в течение процесса твердения определялась т-ра бетона и известны выше упомянутые свойства цемента, может быть определена зависимость между временем и теплотой гидратации. П. В.

20049. О пропаривании бетона. Граф (Über das Dampfharten von Beton. Graf Otto), VDI-Zeitschrift, 1955, **97,** № 24, 831—832 (нем.)

Пропаривание бетона (Б) паром высокого давления лучше изучено, чем пропаривание паром низкого давления. В последнем случае эффект тепловлажностной обработки в значительной степени зависит от минералогич. состава цемента. Пропаривание более эффективно для тощих и пористых Б, чем для жирных и плотных. Автор предлагает проверять каждый цемент в производственных условиях, так как неизвестна причина разнообразного поведения цементов при пропаривании паром низкого давления. При автоклавной обработке большое значение имеют также свойства заполнителей, в частности применение мелкозернистых песков, кварцевой муки или других добавок, содержащих активный кремнезем, вступающих в хим. взаимодействие с известью, выделяющейся при твердении цемента. Прочность Б автоклавной обработки в случае применения мелкозернистых заполнителей в 4—5 раз больше прочности Б, твердевшего в течение 28 суток в нормальных условиях. Однако к 28-суточному возрасту прочность автоклавированного Б при хранении во влажной среде в большинстве случаев понижается. Увеличение длительности автоклавной обработки не всегда приводит к повышению прочности Б. Автоклавирование Б уменьшает его усадку в процессе эксплуатации, что особенно важно для легкобетонных изделий (на пористых заполнителях и ячеистых). Е. Ш.

20050. Опыт применения добавки алюмината натрия к растворным и бетонным смесям. Митгарц Л. Б., Якуби И. А. В сб. Исследования. Бетоны и вяжущие. М. Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 141—149

Введение алюмината натрия (АН) в воду затворения повышает сопротивление свежих растворных бетонных смесей размыву водой и понижает их водопроницаемость в затвердевшем состоянии. В лабор. условиях изучены водоотделение цементно-водной суспензии с добавкой АН и усадка пластичных р-ров состава 1 : 3 с добавкой и без добавки АН. Величина усадки цементного р-ра с добавкой АН за первые 10 суток твердения на воздухе в 2 раза больше соответствующей величины усадки р-ра без добавки АН. Производственный опыт показал, что добавка АН в р-ры и бетоны является эффективным средством по борьбе с фильтрацией и сыростью при ремонтных работах. При малом расходе и невысокой стоимости добавки АН эти работы обходятся дешевле, чем при применении водонепроницаемых цементов ВРЦ и ВБЦ. П. З.

20051. Тяжелые и легкие бетоны на шлаковых цементах мокрого помола. Лукьянов И. А., Трипкер Б. Д. В сб. Исследования. Бетоны и вяжущие. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 35—47

Исследовалась прочность, морозо- и воздухостойкость тяжелых и легких бетонов, приготовленных на бесклинкерном шлаковом цементе мокрого помола (ШЦМП). Шлаковые цементы изготовлялись совместным помолом доменных гранулированных шлаков с добавками гипсового камня, известняка и негашеной извести при В/В= =0,40. Были приняты различные условия твердения бетонов: 1) во влажной среде, 2) во влажной среде, а затем в сухом воздухе, 3) пропаривание без последующего хранения во влажном воздухе и при последующем хранении образцов во влажной среде. Исследовались также различные способы загрузки и перемешивания составляющих. Опыты показали, что на бесклинкерном ШЦМП можно получать обычные бетоны до марки «200» и легкие бетоны до марки «100». Тяжелые и легкие бетоны на ШЦМП можно использовать в тех случаях, когда по действующим технич. условиям не запрещается применять шлаковые цементы. Бетоны на ШЦМП имеют хорошие показатели морозо- и воздухостойкости. П. З.

20052. Новые данные о коэффициентах теплопроводности шлакобетонов на доменных шлаках. Эпштейн А. С., Строит. пром-сть, 1955, № 9, 33—35

Проведено определение коэфф. теплопроводности (КТ) большого кол-ва образцов из шлакобетонов различного состава. На КТ большое влияние оказывают вид вяжущего и водовяжущее отношение. Теплопроводность крупного заполнителя меньше влияет на КТ сухого бетона, чем теплопроводность цементного камня. При подборе бетона для ограждающих конструкций надо исходить не только из об. веса, но и учитывать его структуру и соответствующим образом подбирать компоненты бетона. Б. В.

20053. Краски для бетона. Бернер (Färgpigment för betong. Bährner Viktor), Cement och betong, 1955, **30**, № 2, 88—96 (швед.)
Описаны минер. пигменты, пригодные для введения в бетон с целью его окраски, и методы испытаний этих пигментов. К. Г.

20054. Влияние воздухововлекающих веществ на технические свойства цементных растворов и бетонов. Леонов Э., Сб. работ науч. студ. о-ва Львовск. политехн. ин-та, 1955, № 25, 76—87
Воздухововлекающие добавки повышают пластичность и морозостойкость строительных р-ров и бетонов. Пластичность и морозостойкость их зависит от оптимального кол-ва воздуха и природы пластифицирующих в-в, образующих на поверхности цемента адсорбционные пленки, способствующие гидрофобизации цементных зерен. Чем прочнее адсорбционная пленка, тем больше воздуха удерживается на цементе при его затворении водой. Наиболее пластифицирующее действие на р-р и бетон оказывает добавка 0,10% (от веса цемента) ксилола, хозяйственного и канифольного мыла. Эти же добавки, а также сульфитно-спиртовая барда повышали морозостойкость р-ров и бетонов. В. З.

20055 К. Основы стекольного производства Т. 1. (Podstawy szklarstwa. Praca zbiorowa. T. I. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1954, 467 str., il., 32 zł.) (польск.)

20056 К. Минералогия керамических материалов в прозрачных шлифах под микроскоп. Изд. 2-е. Ригби (The thin-section mineralogy of ceramic materials. 2 ed. Rigby G. R. Stoke-on-Trent, The British Ceramic Research Association, 1953, 231 pp., ill., 32s. 6d.) (англ.)

20057 К. Производство силикатного кирпича. Гвоздарев Н. П. Перев. с русс. (Produkcja cegły wapienno-piaskowej. Gwozdariew I. P. Tłum. z rosyisk., Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1954, 170 str., il, 13 zł. (польск.)

20058 К. Заводы для производства бетонов и растворов. Вебер, Смирнов. Перев. с русс. (Fabrici de betoane şi mortare. Veber M. A., Smirnov N. A. Trad. din limba rusă. Bucureşti, Ed. de stat pentru arhitectură şi construcţii, 1955, 294 p., ill., 13—90 lei) (рум.)

20059 К. Топочные шлаки в строительной технике. Рисс, Ролек (Żużle paleniskowe w technice budowlanej. Riess H., Rolek M. Warszawa, Wydawn. Budown. i Architektura, 1954, 172 str., il, 11 zł.) (польск.)

20060 Д. Исследование процесса горячего литья под давлением керамических изделий. Смажевская Е. Г. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

20061 П. Стеклянные изделия со светорассеивающей поверхностью и способ получения такой поверхности. Николл (Sätt att behandla kroppar av kiselhaltigt glas för att åstadkomma en yta med liten reflexionsförmåga jämte sålunda behandlad kropp. Nicoll F. H.) [Radio Corp. of America]. Швед. пат. 148253, 28.12.54
Способ получения поверхности стекла, рассеивающей свет определенной длины волны, отличается тем, что поверхность стекла обрабатывают так, чтобы на ней образовалась решетка из SiO_2, оптич. толщина которой (произведение физ. толщины на показатель преломления) достигала $^1/_4$ длины волны; поверх решетки наносят сплошной слой SiO_2, оптич. толщина которого равна $^1/_2$ длины волны. К. Г.

20062 П. Нанесение покрытия на стеклянное волокно. Карозелли (Fibres de verre enduites. Caroselli Remus F.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Франц. пат. 1073528, 27.09.54 [Verres et réfract., 1955, **9**, № 1, 18 (франц.)]
Сопротивление истиранию стеклянного волокна и ткани может быть значительно повышено путем обработки волокна, с которого полностью удален замасливатель, составом, представляющим собой сополимер бутадиена с акрилонитрилом, в котором распределен тонко дисперсный политетрафторэтилен; кол-во последнего составляет 0,1—5,0, а сополимера 0,2—25,0 вес. % всей волокнистой структуры. Состав может наноситься на стеклоткань, стеклонить или волокна в процессе формования нити. Волокно, обработанное указанным способом, очень хорошо поддается кручению. С. И.

20063 П. Стекловолокнистые материалы и способ их изготовления. Модильяни (Glass products and method of making the same. Modigliani Piero) [Johns-Manville Corp.]. Канад. пат. 500174, 23.02.54
Стекловолокнистые материалы состоят из большого числа наложенных друг на друга слоев элементарного волокна, причем направление волокон в каждом слое перпендикулярно к их направлению в смежном слое. Отдельные слои склеены между собою связующим, в котором находится большое кол-во промежуточных волокон. Склеенный материал может быть отвержден для образования однородной массы. По этому же способу могут быть получены стекломаты требуемой толщины, склеенные отвержденным связующим. С. И.

20064 П. Способ получения окрашенной стеклянной пряжи. Мажино, Гийар (Verfahren zur Herstellung von farbigem Glasgarn. Maginot Charles, Gyard Jean Baptiste) [Algemeene Kunstvezel Maatschappij]. Пат. ФРГ 908007, 1.04.54 [Glastechn. Ber., 1954, **27**, № 4, P19 (нем.)]
Способ состоит в покрытии нитей пряжи связующими материалами — искусств. или натуральными смолами, искусств. или натуральным каучуком, поливинилацетатом или поливинилхлоридом, которые прочно соединяются с пряжей и могут сообщать ей ту или иную окраску. С. Т.

20065 П. Способ получения формуемой при нагревании стеклоткани. Едличка (Verfahren zur Herstellung eines in der Wärme formbaren Glasgewebes. Jedlicka Helmut). Пат. ФРГ 906804, 18.03.54 [Glastechn. Ber., 1954, **27**, № 4, P18 (нем.)]
Готовая стеклоткань или применяемые для ее изготовления стеклонити пропитываются продуктами конденсации многоядерных фенолов с эпихлоргидрином, содержащим группы окиси этилена; после пропитки и сушки материалы готовы к формованию. С. И.

20066 П. Химическая обработка минеральных волокон. Бифилд (Procédé de traitement de fibres minérales. Biefield Lawrence P.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Франц. пат. 1080931, 14.12.54 [Verres et réfract., 1955, **9**, № 2, 103 (франц.)]
Процесс обработки стеклянных волокон происходит путем нанесения на них пленкообразующего слоя в-ва, состоящего из полиэфирной смолы и силана. Полиэфирная смола образована из многоосновной к-ты и многоатомного спирта; силан содержит не менее двух гидролизующихся групп и одну органич. группу. Кол-во силана составляет 2—20% от веса полиэфирной смолы. Такая обработка имеет целью получить сильную адгезию между смолами и стекловолокном, даже в условиях повышенной влажности. С. И.

20067 П. Нанесение покрытия на нити из стеклянного волокна. Томас (Procédé d'enduction de brins de fibres de verre. Thomas Walter M.) [American Cyanamid Co.]. Франц. пат. 1079245, 26.11.54 [Verres et réfract., 1955, **9**, № 2, 99 (франц.)]
На нити из стеклянных волокон наносятся пульвери-

зацией гликолевый эфир акриловой или метакриловой к-ты и ненасыщ. полимеризующаяся полиэфирная смола; затем происходит сополимеризация покрытия на нити. Смола может быть нанесена одновременно с гликолевым эфиром акриловой к-ты или после нанесения последней. Такая полимеризация, произведенная при помощи термич. обработки, позволяет в дальнейшем изготовлять слоистые пластики из стеклоткани. С. И.

20068 П. **Химическая обработка стеклянного волокна. Ридель** (Procédé pour la fabrication de fils de verre. Riedel J. C.). Франц. пат. 1084471, 19.01.55 [Verres et réfract., 1955, 9, № 3, 157—158 (франц.)]

Получение стеклянного волокна с сильно развитой поверхностью и повышенной поглощающей способностью основано на его обработке горячей водой или горячими р-рами к-т, щелочей или солей. Изменяя время и т-ру обработки, можно добиться выщелачивания из стекловолокна одного или нескольких компонентов; при этом сохраняется неизменным остов стеклянного волокна, несколько ослабленный в процессе выщелачивания. Затем стекловолокно обрабатывается водой при т-ре 100° для удаления остатка щелочей или к-т. Путем повторного нагревания удаляют воду, заключенную в микропорах и химически связанную После обработки волокно обладает повышенной поглощающей способностью и может применяться в качестве фильтрующего материала или контактной массы. С. И.

20069 П. **Способ производства полупроводников. Хауффе** (Verfahren zur Herstellung von Halbleitern. Hauffe Karl) [RFT-VEB Werk für Bauelemente der Nachrichtentechnik]. Пат. ГДР 3459, 23.02.54

Патент основан на теории Вагнера — Шотки, согласно которой добавление разновалентных окислов (сульфидов, селенидов, теллуридов) в основной полупроводник (П) вызывает значительное изменение его электропроводности (Э). Так, для П электронного типа, напр. ZnO, добавление до 1 мол. % 3-валентного окисла, напр. Al_2O_3, повышает Э до 10^3 раз, а добавление одновалентного окисла, напр. Li_2O, снижает Э в 10^4 раз. Для дырочных П, напр. NiO, наоборот, добавление 1—2 мол. % 3-валентного окисла снижает Э в 10^3—10^4 раз, в то время как одновалентные окислы повышают ее в 10^5—10^6 раз. Патентуется способ произ-ва П, при котором к ним добавляют 0,0001—10 мол. % окислов (сульфидов, селенидов, теллуридов) высшей или низшей валентности для определенного изменения их Э. После смешения окислы прессуют и подвергают спеканию при 800—1000°. Полученные смешанные П применимы в качестве элементов сопротивления при высоких т-рах, так как т-ра печи не оказывает влияния на их свойства. Они обладают определенным температурным коэфф. Э и постоянной вольтамперной характеристикой и могут быть использованы для поддержания постоянства напряжения и силы тока. В. Л.

20070 П. **Производство ферромагнитных материалов. Моррис, Балмер** (Manufacture of ferrite magnetic materials. Morris A. L., Balmer J. R.) [Nat. Research Development Corp.]. Англ. пат. 713370, 11.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, i 392 (англ.)]

Произ-во ферритов с меньшей, чем обычно, хрупкостью, лучшими магнитными свойствами; ферриты изготовляются добавлением соединений бора (напр. BN или $Na_2B_4O_7$) к смеси так, чтобы эквивалентное содержание бора не превышало 1,25 вес. %. М. Л.

20071 П. **Ферромагнитная керамика с прямоугольной гистерезисной петлей** (Compositions céramiques ferromagnétiques à boucle d'hystérésis rectangulaire) [Steatite Research Corp.]. Франц. пат. 1074829, 8.10.54 [Ind. céram., 1954, № 459, 19d (франц.)]

Mg—Mn-феррит состоит в основном из (в вес.%): MgO 3—31, MnO_2 4—71, Fe_2O_3 25—80, 0—8 окисла тяжелого металла, которого всегда меньше MgO, и материала, содержащего ≥ 50 мол.% Fe_2O_3. С. Т.

20072 П. **Ферромагнитная керамика** (Ferromagnetic Ceramics) [Steatite Research Corp.]. Австрал. пат. 158857, 30.09.54

Материал в основном состоит из продуктов р-ции при 1205—1316° смеси (в вес. %): MgO 10—30; MgF_2 0—5; MnO_2 5—40; Fe_2O_3 50—70; 0—5—второго тяжелого металлич. окисла; 0—4—флюса подобного окислу; указанная композиция имеет ферромагнитные свойства с соотношением остаточного магнетизма к плотности насыщ. флюса не менее 0,80. Г. М.

20073 П. **Легкий строительный материал из отходов, получаемых при обжиге кизерита. Кайзер, Фиклер, Ферштендиг** (Leichtbaustoff aus Kieseritabbränden. Kaiser Rudolf, Fickler Eberhardt, Verständig Heinz). Пат. ГДР 6915, 2.04.54

Предлагается изготовлять строительный кирпич, заполнители для стеновых материалов и полые изделия из отходов при обжиге кизерита, идущих обычно в отвал. Этот материал содержит 45—55% MgO (главным образом в виде $MgCO_3$), небольшие кол-ва $MgSO_4$, CaO, $CaSO_4$, Al_2O_3 SiO_2 (или труднорастворимые силикаты) и 24—28% гидратной воды и CO_2. Материал получается в виде крупки. Для изготовления легковеса эту крупку смешивают с глиной (до 25 вес. %) с добавкой слабого р-ра $MgCl_2$. Изделия формуют при слабом давлении; затвердение проходит при умеренном подогреве, обжиг — до спекания В зависимости от содержания глины и условий подготовки массы об. вес изделий колеблется от 0,7 до 0,9, а предел прочности при сжатии 0,7—55 *кг/см²*. А. П.

20074 П. **Способ приготовления керамических масс с быстрой сушкой. Барнье-Лорантье** (Procédé de préparation de pâtes pour produits céramiques à séchage rapide. Barnier Laurenties J.). Франц. пат. 1092528, 21.04.55 [Ind. céram., 1955, № 465, d-11 (франц.)]

Способ характеризуется тем, что при смешении компонентов керамич. массы применяются легко испаряющиеся жидкости (метилацетат, CCl_4), обеспечивающие быструю сушку отформованных изделий. С. Т.

20075 П. **Огнеупорный кирпич и способ его получения. Рихтер** (Feuerfester Stein und Verfahren zu seiner Herstellung. Richter Fritz) [Veitscher Magnesitwerke A.-G.]. Пат. ГДР 908466, 13.05.54 [Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, 5, № 6, 232 (нем.)]

Метод состоит в том, что одна из поверхностей кирпича полностью или частично покрывается слоем мертеля, который, затвердевая, образует с кирпичом единое тело. Мертель должен состоять из таких материалов, которые способны обеспечивать плотное соединение смежных кирпичей в печах при т-рах службы. А. П.

20076 П. **Процесс изготовления огнеупоров из шлаков. Алберт** (Process for the production of refractory masses or bricks from slags. Albert K.). Англ. пат. 718397, 10.11.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i576 (англ.)]

Термостойкие огнеупорные материалы изготовляются из шлаков, получающихся при электроплавке или при алюмотермич. процессе получения Ti; шлаки, содержащие (в %) SiO_2 ≥ 5, и Al_2O_3 54—75 (с величиной зерна ≤ 13 *мм*), смешиваются со связкой, состоящей из силикатов Na, Na_2SO_4, $CaCl_2$ и т. д. Из этой массы формуются изделия, которые высушиваются при 100—200°. А. П.

20077 П. **Способ изготовления строительных деталей. Шарара** (Bauelement und Verfahren zu seiner Herstellung. Sharara Mohamed M-

d h a t). Пат. ФРГ 898272, 30.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 15, 3309—3310 (нем.)]

Строительная деталь изготовляется из 25—75% высушенной рисовой шелухи и вяжущего материала, содержащего CaO (напр., смеси CaO и цемента), с добавкой небольшого кол-ва соли Al ($Al_2(SO_4)_3$ или $AlCl_3$), которая прибавляется к смеси вместе с водой. Брикет может быть после формования пропитан какой-нибудь солью Al. А. П.

20078 П. Способ получения длинноволокнистого асбеста. Эспиг (Verfahren zur Herstellung von langfaserigem Asbest. E s p i g H e r m a n n) [VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld]. Пат. ГДР 3923, 20.09.54

Патентуемый способ получения искусств. образом длинноволокнистого асбеста путем нагревания смеси, состоящей в основном из окислов и силикатов, отличается тем, что к образующим асбест в-вам добавляются в отношениях от 1 : 1 до 5 : 1 фористый аммоний и хлорид щел. металла (весовое отношение от 4 : 1 до 10 : 1), после чего измельченная смесь несколько раз, лучше всего в продолжении 12 час., нагревается до 1000—1100°. Перед нагревом смесь слегка увлажняется. З. Л.

20079 П. Обработка кремнеземистых составов, содержащих магнезиальные и кальциевые окислы и крекинг-процесс. Парди, Эллиотт (Treatment of magnesia-calcium oxide silica composites and cracking process. P a r d e e W i l l i a m A., E l l i o t t G e o r g e E., Jr) [Gulf Research and Development Co.]. Пат. США 2706168, 12.04.55

Обожженные кремнеземистые составы с магнезиально-кальциевыми примесями, содержащие 1—18% окисла Ca по весу, подвергаются воздействию насыщ. пара при 121—313° в зависимости от содержания окисла Ca. Углеводород большого молекулярного веса в условиях каталитич. крекинга при 382—593°, будучи в контакте с магнезиально-кальциевыми кремнеземистыми окислами, подверженными обработке насыщ. паром, превращается в углеводород с меньшим мол. весом. П. З.

20080 П. Способ обжига содержащих известь илистых веществ (Menetelmä poltettaessa kalkkipitoisia lietteitä) [The Dorr Co.]. Фин. пат. 27652, 12.04.55

Способ непрерывной тепловой обработки в псевдожидком состоянии в целях обжига и агломерирования содержащих известь твердых илистых в-в. М. Т.

См. также: Силикаты 18574—18576, 18752, 18768. Стекло 19405, 19594, 19598. Строительная керамика 19072. Вяжущие материалы 18368, 19531

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

20081. Разделение газовых смесей с помощью пластичных мембран. Ханеман (Gastrennung mittels plastischer Membranen. H a h n e m a n n H. W.), Z. Vereines dtsch. Ingr., 1954, **96**, № 17/18, 519 (нем.)

См. РЖХим, 1955, 33647.

20082. Теоретическая работа сжатия газов. Риттер (Theoretische Verdichtungsarbeit für die Kompression von Gasen. R i t t e r H.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1955, **7**, № 4, Arbeitsblatt 52 (нем.)

Номограмма для определения теоретич. работы сжатия воздуха и газов: N_2, H_2, O_2, Ar, CO_2, CO, NH_3, Cl_2, HCl, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_2H_8, которая охватывает значения начальной т-ры $t_0 =$ (—15°)—(150°) и отношения конечного и начального давлений $p/p_0 = 1.1—10$. Приведены значения $(p/p_0)^{(n-1)/n}$ для $n = 1,1$; 1,2; 1,3 и 1,4. Ю. П.

20083. Об определении термодинамических свойств реальных газов. Салиш-Луиш (Determinação das propriedades termodinâmicas dos gases reais. S a l e s L u i s A n t ó n i o), Técnica, 1955, **30**, № 254, 567—571 (порт.)

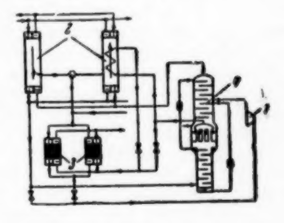
Обзор. Библ. 6 назв. В. Ж.

20084. Отдувочное устройство к водородным печам фирмы «Шульц». Уточкин Б. М., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 2, 33—34

Описана схема коммуникации и конструкция лебедки управления водородного генератора «Шульц», позволяющая использовать загрязненный водород, получаемый в начале периода восстановления. По предлагаемой схеме загрязненный водород в течение 15—20 сек. отводится по спец. коммуникациям и очищается в скруббере водяного газа. Применение отдувки существенно снижает расход технологич. топлива. А. Р.

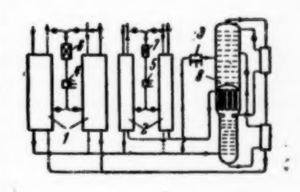
20085 П. Способ охлаждения и очистки сжатых газовых смесей. Карват, Линде (Process for cooling and purifying compressed gas mixtures. K a r w a t E r n s t, L i n d e R i c h a r d) [Ges. Fuer Linde's Eismaschinen A.-G.]. Пат. США 2699047, 11.01.55

Предложена воздухоразделительная установка (см. рис.) низкого давления с турбодетандером *1* на прямом потоке воздуха, который охлаждается, в переключающихся регенераторах-рекуператорах *2*. Для обеспечения сублимации CO_2 и удаления влаги, выделившихся из воздуха при его охлаждении в *2*, требуется соблюдение определенного соотношения кол-в воздуха и азота, который уносит отложения CO_2 и H_2O; с этой целью часть воздуха выводится из *2* при определенной т-ре и направляется в один из адсорберов *3*, где происходит поглощение CO_2, оставшейся в воздухе, который затем поступает в *1*, а оттуда в воздухоразделительный аппарат *4*. Газообразный N_2 из *4* поступает в *2*; газообразный O_2 проходит через рекуперативную ветвь регенераторов *2*, нагревается и используется для регенерации поглотителя в *3*. Ю. П.



20086 П. Процесс сжижения и разделения газовых смесей. Этьенн (Processes for liquefaction and possible separation of gases. E t i e n n e A l f r e d) [L'Air Liquide, Société Anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude]. Канад. пат. 498441, 15.12.53

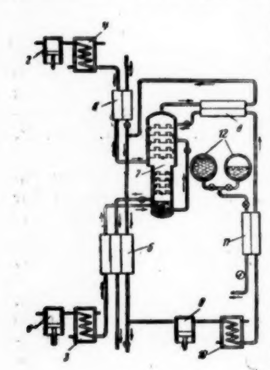
Компенсация потерь холода в установке (см. рис.) для разделения воздуха при низком давлении с регенераторами или регенераторами - рекуператорами *1* и *2* осуществляется с помощью детандера *3* на прямом потоке воздуха и детандеров *4* и *5*, в которые поступают предварительно сжатые в компрессорах *6* и *7* N_2 и O_2; из *4* и *5* охлажденные N_2 и O_2 вводятся в соответствующие сечения *1* и *2* и выводятся из установки, охлаждая воздух. Из *3* поток воздуха, охлажд. до т-ры конденсации, поступает в колонну низкого давления аппарата двойной ректификации *8*, в котором происходит ректификация жидкого воздуха с получением азота и кислорода, направляющихся в *1* и *2*. Ю. П.



XUM

20087 П. Разделение газовых смесей. Шлитт, Шлитт (Separation of the constituents of gaseous mixtures. Schlitt Joseph L., Schlitt Emily C.) [Air Reduction Co., Inc.]. Пат. США 2685181, 3.08.54

Подлежащая разделению газовая смесь (см. рис.) сжимается в компрессорах *1* и *2*, охлаждается в холодильниках *3* и *4* и через теплообменники *5* и *6* поступает в ректификационную колонну *7*. Нижний продукт колонны *7* выводится через *5*; дистиллат проходит переохладитель флегмы *8* и распределяется по двум направлениям: одна часть выводится через *6*, другая проходит *5*, сжимается компрессором *9*, охлаждается в холодильнике *10* и направляется в теплообменник-ожижитель *11*. Сюда же, противотоком дистиллату, поступает из емкостей *12* низкотемпературная жидкость, подлежащая газификации; здесь она испаряется и нагревается, отнимая тепло от дистиллата, который при этом охлаждается и конденсируется. Сжиженный дистиллат переохлаждается в *8* и поступает в колонну в качестве флегмы. Ю. П.



20088 П. Разделение газовых смесей (Séparation d'éléments de melanges gazeux) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Франц. пат. 1043157, 6.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 42, 9624 (нем.)]

Один из компонентов газовой смеси абсорбируют смесью нескольких жидкостей, образующих при низкой т-ре несколько фаз, а при высокой т-ре—меньшее число фаз с выделением абсорбированного газа. Так, непрерывное выделение C_2H_2 из газовой смеси, содержащей (об.%): H_2 48, CO 33, C_2H_2 9, CH_4 6, CO_2 4, осуществляют с помощью смесей воды и ацетилацетона (**I**) или воды и этилендиацетата. Смесь, состоящая из почти равных весовых частей воды и **I**, образует при 20° две фазы; при 85—90° — одну фазу. C_2H_2 абсорбируется до 0,1% при 20° в оросительной башне одной фазой, представляющей собой насыщ. р-р воды в **I**. Затем при 20° добавляется вторая фаза — вода, насыщ. **I** — и все вместе нагревается до 85—90°, причем образуется одна фаза и выделяется газ, содержащий (об. %) C_2H_2 79,8, H_2 0,4, CO 0,3, CO_2 16,2, CH_4 0,1, пары воды 2,2, пары **I** 1,0. После охлаждения жидкости образуются снова две фазы, которые разделяют и применяют для окончательной абсорбции C_2H_2. Г. Р.

20089 П. Очистка воздуха от CO_2. Уэбстер (Cold saturation of air. Webster T. J.) [British Oxygen Co., Ltd]. Англ. пат. 706053, 24.03.54 [World Refrig., 1954, **5**, № 8, 454 (англ.)]

В воздухоразделительной установке, работающей под давлением 40 *кг/см²*, производится предварительная очистка воздуха от CO_2 до остаточного содержания последнего 0,01%. При дальнейшем охлаждении и частичном сжижении воздуха в теплообменной аппаратуре происходит выделение в твердом состоянии остальной CO_2, которая при этом не отлагается на теплопередающей поверхности, а попадает в жидкость и выносится ею из теплообменников. Затем CO_2 удаляется из жидкости, а очищ. воздух (газообразный и жидкий) поступает в ректификационную колонку. Ю. П.

См. также: 18678, 18679, 20233

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

20090. Бактериологическое исследование и оценка питьевой воды. Фаст (Zur bakteriologischen Trinkwasser-Untersuchung und-Beurteilung. Fast Horst), Gas.-und Wasserfach, 1954, **95**, № 19/20, 672 (нем.)

Приводятся краткие методич. замечания об использовании мембранных фильтров (необходимость их предварительной стерилизации, объем пробы). Указывается на возможность идентификации микробов путем соответствующего подбора питательных сред. Для правильной оценки результатов бактериологич. анализа следует сопоставлять их с данными хим. исследований. Н. В.

20091. Применение мембранных фильтров при исследовании питьевой воды. Часть I, II. Далья (L'impiego delle membrane filtranti nell'esame delle acque da destinarsi ad uso potabile. Nota I, II. Daglia Bruno), Giorn. batteriol. e immunol., 1954, **47**, № 5—6, 200—214 (итал.; резюме англ., франц., нем.)

Описан метод бактериологич. анализа воды с применением мембранных фильтров. Е. Г.

20092. Биохимия обезвреживания питьевых, бытовых и промышленных сточных вод. Пиллаи, Мохан-Рао (Biochemistry of sanitation with special reference to water, sewage and industrial wastes. Pillai S. C., Mohan Rao G. J.), Annual Rev. Biochem. and Allied Res. India, 1953 (1954), **24**, 155—190 (англ.)

20093. Дезинфекция воды, зараженной лептоспирами. Сегельман А. Л., Гигиена и санитария, 1954, № 4, 6—10

Проведенные опыты показали, что хлорирование воды, зараженной патогенными лептоспирами, дает хороший бактерицидный эффект: при остаточной конц-ии хлора 0,3—0,4 *мг/л* через 30 мин. бактериологич. контроль на лептоспиры дал отрицательный результат, биоконтроль на морских свинках также подтвердил полное обезвреживание воды. Резистентность по отношению к хлору патогенных штаммов лептоспир слабее, чем резистентность сапрофитных форм, но даже и эти последние менее устойчивы, чем кишечная палочка. Полученные результаты дают полное основание считать обычный бактериологич. контроль обезвреживания воды по кишечной палочке достаточно надежным и по отношению к патогенным лептоспирам. Н. В.

20094. Обеззараживание питьевой воды УФ-лучами. Карльсон (Über die Entkeimung von Trinkwasser mit UV-Strahlen. Carlson Sven), Strahlentherapie, 1954, **95**, № 3, 506—512 (нем.; резюме англ., франц.)

Для опытов использовались УФ-лампы низкого давления с длиной волны 253,7 A. Определялось влияние степени минерализации и солевого состава воды на глубину проникновения в нее УФ-лучей. Слой дистилл. воды 3 *м* поглощает 90% излучения; добавка 1—100 *мг/л* NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, Na_2CO_3, Na_2SO_4, Al_2O_3 не вносит заметного изменения в ее поглощающую способность. Соли Fe резко повышают поглощение УФ-лучей: так, вода с конц-ией 200 *мг/л* хлорида, сульфата и карбоната Na на глубине 12,7 *см* поглощает 5% УФ-излучения; в присутствии же 1 *мг/л* окиси Fe поглощение на той же глубине возрастает до 58%; еще больше увеличивает поглощение $FeCl_3$. При определении выживаемости бактерий в облучаемой с поверхности воде установлено, что пробы, взятые с глубины 1—2 *см*, после 30 сек. облучения оставались стерильными (при недельном выдерживании в термостате при 37° в питательном бульоне). Для опытов применялась водопроводная вода г. Майнца, искусственно зараженная слизевыделяющими Bacterium coli, и вода р. Рейна. Послед-

няя на глубине 5 *см* поглощает 90% излучения; при исходном содержании в ней B. coli 1950 в 1 *мл* на этой глубине требовалось ее 3-минутное облучение, чтобы убить всех бактерий. Проведены также опыты поверхностного облучения воды, протекающей через плоский сосуд воды глубиной 3 *см* (поверхность 1200 $см^2$, скорость протекания воды 120 *л/час*). Источник излучения — 3 трубчатых лампы с алюминиевым рефлектором общей мощностью 25 *вт*. Доза облучения от всех трех ламп 1250 $мвт.сек/см^2$. Вода г. Майнца с исходным содержанием B. coli 10 000 в 1 *мл*, подвергнутая указанному облучению, в малых пробах (1—10 *мл*) не содержала бактерий, в пробах объемом 100 *мл* сохранялись единичные бактерии. Аналогичные результаты получены при облучении фильтрованной и нефильтрованной рейнской воды с природным бактериальным загрязнением: в больших (100 *мл*) пробах сохранились единичные спорообразующие бактерии; B. coli были убиты. Для проверки проникновения УФ-лучей в мутную воду в нее добавлялось снятое молоко в кол-ве до 5 *мл* на 1 *л* воды. Эти добавки не изменили эффективности облучения. Опыты с разными микроорганизмами показали различную степень их резистентности к УФ-лучам. Таким образом, облучение воды УФ-лучами в описанных условиях дает ее достаточное обеззараживание, но не стерилизует ее. Н. В.

20095. Обеззараживание воды бактерицидными лучами. Соколов В. Ф., Подлипский В. А., Гор. х-во Москвы, 1954, № 11, 27—29

Описаны установки для обеззараживания воды УФ-лучами. В качестве источников бактерицидного излучения используются аргоно-ртутные лампы низкого давления и ртутно-кварцевые лампы высокого давления. Бактерицидное действие УФ-лучей значительно сильнее действия Cl_2 и позволяет обеззараживать любую воду. Расход электроэнергии колеблется от 10 до 30 *вт-ч* на 1 $м^3$ воды. Установки для обеззараживания могут быть непогруженные и погруженные. В первых лампы помещаются над лотком, по которому протекает вода; вторые представляют собой ряд камер, где лампы размещаются в кварцевых цилиндрич. чехлах; система перегородок в камерах обеспечивает достаточное перемешивание воды. Академией коммунального хозяйства (Москва) разработаны установки производительностью 1—20 $м^3/час$, оборудованные бактерицидными лампами, и 50—200 $м^3/час$, снабженные ртутно-кварцевыми лампами высокого давления. Одна из таких установок включена во всасывающую трубу Уфимского водопровода и работает без выхода из строя с 1952 г. При этом расходы на обеззараживание воды сокращены более чем в 2,5 раза по сравнению с расходами на хлорирование. Н. В.

20096. Применение озона для подготовки воды на пивоваренном заводе в Гофштеттене. Витгенштейн (Ozon zur Wasseraufbereitung in der Brauerei Hofstetten (Mühlviertel F.), Mitt. Versuchsstation Gärungsgew., 1955, **9**, № 1/2, 35 (нем.)

Краткое описание установки для обеззараживания озонированием питьевой и производственной воды. Н. В.

20097. Электролитическое хлорирование воды. Браусс (Experimentelle Untersuchungen über die elektrolytische Chlorung von Wässern. Brauß Fr. W.), Arch. Hyg. und Bakteriol., 1955, **139**, № 2, 132—136 (нем.; резюме англ., франц.)

Изучался процесс электролитич. хлорирования вод, содержащих хлориды, пропуском их через электролизер с горизонтальным угольным анодом и Zn-катодом, при межэлектродном расстоянии ⩾8 *см*. Миним. концентрация р-ра NaCl должна быть ~1000 *мг/л*; наилучший выход Cl_2 получен при работе на морской воде: при производительности аппарата 120 *л/час* и мощности 616 *вт* обеспечивалась конц-ия Cl_2 30 *мг/л*. Благодаря хорошему смешению Cl_2 с обрабатываемой водой, отмечается высокий бактерицидный эффект и почти полное отсутствие запаха хлора. О. Л.

20098. Хлорирование воды как средство снижения потерь напора в трубопроводах. Фулкман (Chlorination can reduce pipe line friction. A report on experience using intermittent chlorine treatment. Fulkman John A.), Water and Sewage Works, 1955, **102**, № 4, 162 (англ.)

В результате полугодичного хлорирования воды, подаваемой по стальным сварным водоводам с битумной изоляцией диам. 1050 *мм*, длиной 3,5 и 6,1 *км* из двух водоисточников со значительной конц-ией органич. примесей, средняя величина гидравлич. уклона при максим. подаче улучшилась с 0,00448 до 0,00254— для первого водовода, с 0,00291 до 0,00230 — для второго. Хлорирование производится периодически каждые два часа в течение 7 мин. дозами Cl_2 5 *мг/л*. О. Л.

20099. Автоматический контроль качества хлорного железного коагулянта по окислительно-восстановительному потенциалу. Кульский Л. А., Когановский А. М., Стемпковская Л. А., Укр. хим. ж., 1954, **20**, № 6, 693—700

Приведены данные об условиях использования измерений окислительного потенциала (ОП) для автоматич. контроля конц-ии солей Fe^{2+} в хлорном Fe, применяемом в качестве коагулянта. Найдено, что при общей конц-ии солей до 100 *г/л* ОП смеси $FeCl_3$ и $FeCl_2$ устанавливается практически за время 1—2 мин., отличаясь при этом не более чем на 0,5 *мв* от равновесного значения, достигаемого через 20 мин. Для измерения ОП была использована обычная компенсационная схема; гладкие Pt- и Au-электроды давали одинаковые значения ОП; однако Au постепенно растворялось при наличии в р-ре свободного Cl_2. С возрастанием т-ры и повышением в р-ре конц-ии $FeCl_2$ усиливается зависимость ОП от абс. конц-ии р-ра; при этом ошибка достигает 10—13%. В интервале т-р 20—50° с достаточным приближением можно считать зависимость ОП от т-ры прямо пропорциональной. На основе проведенных исследований разработан автоматич. самозаписывающий анализатор для определения примеси $FeCl_2$ в $FeCl_3$. При содержании $FeCl_2$ в смеси ⩽15% ошибка определения при помощи описываемого прибора не превышает 4 %. О. М.

20100. Новый фильтр для воды. Ричардсон (New water filter. Richardson J. B.), Mining Mag., 1954, **91**, № 4, 211—213 (англ.)

Многочисленными наблюдениями установлено, что микробы размерами ~1 μ убиваются полностью при наличии 10^{15} ионов Ag в 1 *мл* воды. Эти данные положены в основу устройства катадинового фильтра, в котором вода фильтруется через неглазурованный фарфор, покрытый слоем Ag. При фильтровании воды, осуществляемом с помощью ручного или механич. насоса, последняя насыщается ионами Ag и одновременно обеззараживается и осветляется. Фильтр рекомендуется использовать при горнорудных работах, в тропич. экспедициях, в очень глухих местах, где кипячение воды связано с трудностями. Помимо фильтрования, рекомендуется обеззараживание воды р-рением в ней соли Ag с рассчитанной конц-ией (область применения— медицинские цели, обеззараживание плодов, овощей и других пищевых продуктов). Возможно также электрокатадиновое обеззараживание воды пропусканием ее через сосуд с Ag-электродами, где через воду проходит слабый постоянный ток. Для получения 20 *т* воды с конц-ией Ag^+ 100 γ/*л* затрачивается 1,6 *вт-ч*. Вода, прошедшая электрокатадиновую обработку, остается обеззараженной в течение длительного периода. Возможно сочетать электрокатадиновое обеззараживание воды с ее хлорированием в тех случаях, когда требуются

XUM

большие дозы Cl_2, вызывающие неприятный вкус воды и коррозию арматуры. Дозы Cl_2 могут быть уменьшены в 6 раз. Н. В.

20101. Эффект непрерывной подачи фильтрующего порошка при фильтровании воды через диатомит. Баббитт, Бауман (Effect of body feed on the filtration of water through diatomite. Babbitt Harold E., Baumann E. Robert), Univ. Illinois Bull. Engng Experim. Stat. Bull., 1954, № 425, 40 (англ.)

Диатомитовый фильтр (ДФ) состоит из корпуса, внутрь которого ставится пористый патрон из металла или пластмассы. Диатомитовый порошок (ДП) смешивается с водой и подается в корпус ДФ из расчета 0,75 *кг/м*² площади ДФ; задерживаясь на патроне, он образует фильтрующий слой (ФС). После того как образуется ФС, фильтрование воды может производиться как без добавки, так и с непрерывной добавкой в нее ДП. В последнем случае ФС является более пористым. При промывке обратным током воды ФС смывается в канализацию. Проводилось фильтрование коагулированной воды после длительного отстаивания и воды после коагуляции в суспензионном сепараторе, где она пребывала 20 мин. Установлено, что мутность воды не определяет однозначно работоспособности ДФ. Введено понятие «фильтруемость» (Ф), которая является частным от деления кол-ва воды, пропущенной через 1 *м*² сечения ДФ, на его сопротивление в *м* вод. ст. Мутность профильтрованной воды при правильно подобранной дозе коагулятора была <0,1 *мг/л*, повышаясь при неудачных дозах и сильно загрязненной исходной воде до 0,2—1 *мг/л*. ДФ работал с постоянной скоростью фильтрования 7 *м/час* и промывался по достижении сопротивления в 15 *м* вод. ст. Добавка ДП в фильтруемую воду увеличивает длительность фильтроцикла пропорционально дозе ДП. Поставлены опыты для отыскания оптимальной дозировки ДП (дозировки, обеспечивающей максим. объем фильтруемой воды на единицу веса ДП). Испытывались три сорта ДП, а кроме того дробленый вулканич. пепел и очищ. древесная целлюлоза (при применении последней длительность фильтроцикла резко возрастает, но ФС трудно удаляется с поверхности пористого патрона при его промывке). Оптимальная доза ДП уменьшается с повышением величины Ф и при Ф >14 добавка ДП излишня. Приведены графики зависимости дозы ДП от величины Ф для разных сортов ДП и для вод различного состава. Ф воды и оптимальная доза ДП сильно зависят от оптимальной дозы коагулятора, которая определяется опытным путем. Поэтому Ф и оптимальную дозу ДП не удалось связать с составом воды и методом ее обработки. Для различных вод оптимальная доза ДП лежит в пределах 0—60 *мг/л*. При добавке ДП в кол-ве 0,3—0,5 от оптимальной дозы наблюдается наихудший режим работы ДФ: наибольший расход ДП на единицу обрабатываемой воды, превышающий расход ДП без добавки его в фильтруемую воду. Г. К.

20102. Удаление сероводорода на малых водопроводных станциях. Уэлс (Hydrogen sulfide problems of small water systems. Wells Sidney W.), J. Amer. Water Works Assoc., 1954, 46, № 2, 160—170 (англ.)

Большинство артезианских скважин Флориды дает воду, содержащую H_2S, ощущаемый по неприятному запаху в конц-ии >0,35 *мг/л* при pH 7,2—7,8. Повышение pH воды до 9,0 и более снижает запах. Для удаления H_2S применяется аэрация артезианской воды и ее хлорирование. Л. М.

20103. Интенсификация работы очистных водопроводных сооружений. Коган А. С., Водоснабжение и сан. техника, 1955, № 1, 11—13

Для интенсификации коагуляции грубодисперсных и колл. примесей воды рекомендуется применять смешанный коагулятор ($FeCl_3+Al_2(SO_4)_3$ в отношении от 1 : 1 до 2 : 1), осуществляя хлопьеобразование в вихревых реакторах. Вместо отстойников в настоящее время повсеместно применяются осветлители с пропуском воды через слой взвешенного осадка. Хорошее предварительное осветление воды (мутность <5 *мг/л*) позволяет повысить скорость ее фильтрования до 10 *м/час*, а применение фильтров АКХ (высота слоя загрузки 1200—1400 *мм*) до 15 *м/час*. Если вода имеет мутность <300 *мг/л*, то вместо последовательно работающих осветлителей и фильтров ее можно пропускать со скоростью 5—5,5 *м/час* через одно сооружение—контактный осветлитель (КО), представляющий собой обычный фильтр с толщиной слоя загрузки 2300—2600 *мм*. Для загрузки КО используются песок и гравий с размером зерен 0,8—64 *мм*. Осветляемая вода с введенным в нее р-ром коагулятора подается в КО снизу вверх, проходя последовательно через слой гравия, а затем через слой песка. В. К.

20104. Новая водопроводная схема в Бервикширском районе.—(A new water scheme for the county of Berwickshire.—), Water and Water Engng, 1955, **59**, № 708, 51—54 (англ.)

Описана новая водопроводная станция производительностью 7600 *м*³/*сутки*. Речная вода, имеющая значительную цветность и мутность, обрабатывается сульфатом Al. pH воды регулируется добавкой извести. После коагуляции вода фильтруется и хлорируется. Л. М.

20105. Номограмма для определения расхода реагентов, потребляемых при фторидировании воды. Харпер (Fluoridation alignment chart. Harper L. E.), Water Works Engng, 1954, **107**, № 12, 1090—1091 (англ.)

Дана номограмма для определения суточного расхода реагентов (H_2SiF_6, $(NH_4)_2SiF_6$, Na_2SiF_6, NaF), применяемых при фторидировании воды в зависимости от производительности установки, дозы фтора и применяемого реагента. Г. К.

20106. Прогресс в области водоснабжения за последний год. Маффитт (Review of water-supply progress during the past year. Maffitt Dale L.), Municip. Utilities Mag., 1955, **93**, № 4, 32—37, 46, 48—50, 52 (англ.)

Отмечается применение в технологии водоподготовки дренажей фильтров из пористых плит, хлораторов с пневматич. управлением, механич. смесителей турбинного типа для смешения реагентов с обрабатываемой водой непосредственно в трубопроводе, осветлителей с перемешиванием осадка воздухом, дозаторов для сухих реагентов с импульсом от потери в весе, спец. дозаторов для активированной кремнекислоты. Широкие исследования проводятся: по изысканию методов очистки воды от радиоактивных в-в, искусств. дождеванию, получению пресной воды из морской. Указывается на широкое распространение фторидирования воды (на август 1954 г. фторидирование практиковалось на 1000 американских водопроводов). О. Л.

20107. К вопросу об изучении режима подземных вод. Зиновьева Л. С., Гигиена и санитария, 1954, № 11, 14—19

Суммированы результаты длительных наблюдений за качеством воды артезианских скважин центральной части Подмосковной палеозойской котловины. Подтверждено положение о постоянстве состава подземных вод, защищенных с поверхности водонепроницаемыми пластами. Наряду с этим указываются случаи, когда систематич. многолетние анализы воды таких скважин обнаруживают повышение в ней показателей, характеризующих подток загрязненных грунтовых вод. Такой

подток может происходить через пробитые обсадными трубами водонепроницаемые пласты при недостаточной плотности или коррозии труб; иногда причиной подтока является наличие заброшенных, бездействующих и поглощающих скважин. Это обусловливает необходимость установления II пояса зон санитарной охраны для защищенных подземных скважин, особенно в связи с ростом пром-сти в нашей стране и загрязнением грунтовых вод отходами произ-ва. Н. В.

20108. **О подземных водах и водоснабжении населенных пунктов Молотовского Прикамья.** **Мазур Т. А.**, Уч. зап. Молотовск. гос. пед. ин-та, 1954, вып. 13, 103—129

20109. **Использование воды и чистота водотоков.** Буличек (Využití vody a čistota toků. Buliček Jaroslav), Vodní hospodářství, 1955, **5**, № 3, 83—85 (чеш.)

Описаны способы решения санитарной проблемы охраны чистоты водотоков на основе учета протекающих в них процессов самоочищения. С. Ф.

20110. **Выбор рациональных схем водоподготовки для барабанных котлов высоких и сверхвысоких параметров. Шкроб М. С., Соколов И. М.**, Теплоэнергетика, 1955, № 5, 38—44

Для конкретных условий подготовки добавочной воды барабанных котлов высоких и сверхвысоких параметров может быть предложено несколько конкурирующих схем водоподготовки, выбор которых должен базироваться на технико-экономических показателях. Результаты проведенного технико-экономического сравнения семи различных схем водоподготовки для случаев их использования на исходных водах различного состава показывают следующее: 1) потребная уд. кубатура здания на 1 *т/час* теряемого конденсата составляет для водоочистительных установок 44—68 $м^3$, для паропреобразовательных 61—75 $м^3$; 2) уд. расход металла и уд. капитальные затраты на единицу установленной мощности водоподготовительной установки, обеспечивающие возмещение 1 *т/час* теряемого конденсата, получаются наибольшими для схемы с паропреобразователями; 3) расход воды на собственные нужды (считая от кол-ва возмещаемого конденсата) получается наибольшим для схем полного хим. обессоливания; 4) различие между стоимостями возмещения теряемого конденсата в случае применения схемы полного хим. обессоливания и схемы известкование — магнезиальное обескремнение — Na-катионирование незначительно; при солесодержании исходной воды < 1000 *мг/л* стоимость получается наибольшей для схемы с паропреобразователями; 5) переход от давл. 110 *ат* к 185 *ат* приводит к резкому снижению экономичности наиболее простых схем водоподготовки, что обусловливается снижением допустимого солесодержания продувочной воды котлов сверхвысокого давления. Даны рекомендации по выбору оптимальных схем подготовки добавочной воды для различных условий водн. режима барабанных котлов при различных исходных водах. Н. С.

20111. **Очистка воды. Бинар** (Přečištování vody. Binar Jindřich), Voda, 1954, **34**, № 3, 77—83 (чеш.)

Обзор существующих систем водоподготовки: Дор-Оливер, пресипитатор, циклатор, гидротритер, ликвион, флок-сеттлер, реактиватор, вертифло, стратифло, ворсингтон, советские системы. См. предыдущее сообщение РЖХим, 1954, 38423. З. Б.

20112. **Централизованное управление водоподготовкой. Дарк** (Water treatment requires centralized instrumentation. Darke R. S.), Instruments and Automat., 1954, **27**, № 9, 1470—1471 (англ.)

Развитие водоподготовки требует устройства центральных щитов управления и телеизмерений. Передача импульсов может производиться электрич. или пневматич. методами. Электропередача имеет радиус действия до 1600 *км* и особенно удобна для длинных трубопроводов. Пневматич. системы, удовлетворительно работающие в пределах 300 *м*, получили распространение на самих установках. Так как размеры центрального щита крупной установки при применении обычных приборов получаются недопустимо большими, то были сконструированы спец. миниатюрные вторичные приборы. Пневматич. приборы вызывают необходимость подводки к щиту большого числа трубок. Для удобства и надежности эксплуатации изготавливаются армированные трубные кабели из пучка трубок диам. 6,5 *мм*, покрытые стальной витой броней. В кабеле находится от 4 до 12 Cu- или Al-трубок, свернутых в спираль, что позволяет легко изгибать кабель. Стандартная длина кабеля 150 *м*. Г. К.

20113. **Новые достижения в области водоподготовки.** **Ульрих** (Neues auf dem Gebiet der Wasseraufbereitung. Ulrich E. A.), Z. Techn. Überwachungs-Vereins München, 1955, **7**, № 2, 49—51 (нем.)

За последнее время на рынок выпущен ряд новых приборов (П), использование которых значительно совершенствует эксплуатацию и контроль водоподготовительных установок. П для контроля жесткости воды под названием «Дюрометр» работает по принципу колориметрич. определения жесткости (с трилоном Б); в несколько измененном виде аналогичные П применяются для автоматич. контроля за конц-ией кремнекислоты, фосфатов, хлора, озона и др. Описаны новые дозаторы (в основном шайбового типа) для дозирования как трудно-, так и легкорастворимых реагентов. Новый П — указатель насыщения известкового р-ра, а также прибор для контроля процесса регенерации ионитных фильтров, работают по принципу измерения электропроводности р-ра. О. М

20114. **Водоподготовка в бумажно-целлюлозной промышленности. Зейб** (Die Wasseraufbereitung in der Zellstoff- und Papierindustrie. Seyb Erich), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 6, 352—356 (нем.; резюме англ., франц.)

Растущее применение в бумажно-целлюлозной промсти котлов высокого давления обусловливает предъявление все более жестких требований к качеству питательной воды. Дано краткое описание схем удаления грубодисперсных примесей, CO_2, Fe и Mn, карбонатной и некарбонатной жесткости, SiO_2, обессоливания воды, газоудаления. О. Л.

20115. **Подготовка воды для питания паровых котлов на газовых заводах. Дрейн** (Feed water conditioning for gas works boilers. Drane C. W.), Gas Times, 1953, **75**, № 790, 83—84, 89 (англ.)

20116. **Электромагнитная обработка воды для питания паровых котлов. Лисени** (Tratamiento electromagnético del agua de alimentación. Liceni Franco), Ingoniéria e ind., 1954, **22**, № 248, 72—77 (исп.)

Описан метод обработки воды для питания паровых котлов низкого давления (<21 *ат*) пропусканием ее через сильное переменное электромагнитное поле. При взаимовлиянии последнего с микроэлектромагнитными полями молекул воды и ионов растворенных солей, изменяются условия кристаллизации: вместо крупных кристаллов и твердых отложений образуется рыхлый мелкокристаллич. легко удаляемый осадок. Обработанная таким образом вода способна удалять уже содержащиеся в котлах отложения. Причинами плохой работы электромагнитных установок являются ошибки в расчете расхода питающей воды, недостаточная мощность аппарата, несоответствие его типу котла, слишком высокое давление пара, изменение технич. условий работы котельной. При правильной работе электромагнитные

установки отличаются высокой эффективностью, автоматичностью работы, простотой конструкции, дешевизной по сравнению с другими способами; расход энергии в них составляет 0,03 *квт-ч/м³* воды при жесткости ее 1,4 *мг-экв/л*. З. Б.

20117. Предотвращение накипеобразования в паровых котлах путем соответствующей обработки воды. Фицпатрик (Stop scale formation in your boiler with proper treatment. Fitzpatrick L. W.), Power, 1955, **99**, № 2, 106—108 (англ.)

Изложены основы фосфатного и карбонатного режимов котловой воды для предотвращения накипеобразования. Указывается, что на различных установках избыток фосфатов в котловой воде составляет 10—100 *мг/л*. А. М.

20118. Деаэрация питательной воды котлов. Вильямс (De-aeration of boiler feed water. Williams A. E.), Cheap Steam, 1955, **39**, № 2, 23—26 (англ.)

Основы термич. деаэрации и хим. обескислороживания питательной воды котлов. Н. С.

20119. О принципе аддитивности вспенивающего действия в смесях электролитов и неорганических коллоидов. Немировский Я. М., Дуров С. А., Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1955, **25**, 86—105

Проводилось эксперим. изучение вспенивающего действия р-ров хлоридов Sr и Li в присутствии золя оловянной к-ты и колл. гидроокиси Fe при конц-иях от 30 до 210 *мг-экв/л*. Результаты опытов, представленные диаграммами «состав — свойство», показывают, что зависимость вспениваемости от состава и суммарной конц-ии р-ров оказывается более сложной, чем следует по принципу аддитивности (А). Наибольшие отклонения от А имеют место при средних суммарных конц-иях (∼60 *мг-экв/л*), наименьшие — в области низких конц-ий. Максим. отклонения от А и максим. величина пенистого переброса не отвечают одному и тому же составу смеси. Выдвигается предположение, что в исследованной системе отклонения от А связаны с образованием молекулярных соединений высшего порядка. Н. С.

20120. Исследование пенообразующих сочетаний компонентов котловой воды. Филиппова Е. И., Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1955, **25**, 105—128

Проводилось исследование различных трехкомпонентных систем ($NaOH—CaCl_2 — MgCl_2$; $NaOH — MgCl_2—FeCl_3$; $NaCl — Na_2CO_3 — Na_2SO_4$ в присутствии $FeCl_3$; $Na_2CO_3 — CaCl_2 — MgSO_4$; $Na_2SiO_3 — Na_2CO_3 — —Na_2SO_4$ в присутствии $FeCl_3$; $Na_2SiO_3 — CaCl_2— MgSO_4$) с целью выявления сочетаний, неблагоприятных для вспенивания котловой воды. Применявшиеся методы исследования вспениваемости р-ров (метод Ребиндера и Смирновой, метод кипячения в пенометре Торгашева, метод встряхивания с измерением числа вспенивания и др.) показали совпадение результатов, которые также согласуются с опубликованными данными, полученными методом пенистого переброса. Приводится характеристика пенообразующих свойств каждой из исследованных систем и отмечается, что пенообразующие свойства значительно отклоняются от величин, вычисленных по правилу смешения. Н. С.

20121. Влажность пара кипящих растворов при применении пеногасителей. Глейм В. Г., Шидловский Б. Р., Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1955, **25**, 177—178

Приводятся данные лабор. изучения влияния пеногасителя ЦНИИ-4 (дистеароилгексаметилендиамид) на влажность пара давл. 1 *ат*. Н. С.

20122. Набухание уровня котловой воды. Татаринов Б. П., Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1955, **25**, 128—156

Проводилось эксперим. исследование явления набухания уровня при кипении р-ров (давл. 1 *ат*) и при продувании р-ров воздухом. Были взяты р-ры хлоридов и сульфатов Na, Ca и Mg, Na_2CO_3 и NaOH с конц-ией от 500 до 40 000 *мг/кг*. Опыты показали, что высота набухания в сильной степени зависит от объемной нагрузки зеркала испарения, мало зависит от природы растворенного электролита и не зависит от конц-ии р-ра (исключение составляет р-р Na_2CO_3 в области конц-ий от 500 до 5000 *мг/кг*). Н. С.

20123. Применение химического пеногасителя. Оржеровский М., Мор. флот, 1955, № 2, 17—19

Описывается положительный опыт применения дистеароилгексаметилендиамида $—(C_{17}H_{35}CONH)_2(CH_2)_6$ в качестве пеногасителя на паровых котлах морских судов. Расход пеногасителя 0,2 *г* на 1 *т* вырабатываемого пара. Н. С.

20124. Влияние извести на котловые осадки. Мельникова Н. М., Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1955, **25**, 169—172

На паровозных котлах, питаемых природной щел. водой (общая щелочность больше общей жесткости) с высоким содержанием кремнекислоты, было применено известкование котловой воды. В первый период работы котлов на новом режиме наблюдалось разрыхление и отпадение кусков старой накипи. Поверхность, покрытая накипью, заметно сократилась. В последующий период накипеобразование продолжалось, но колич. состав накипи изменился: увеличилось содержание $CaSiO_3$, содержание $CaCO_3$ и MgO уменьшилось. В шламе, наоборот, увеличилось содержание $CaCO_3$ и MgO. Н. С.

20125. Изучение разложения аминов на опытном котле. Джэклин (Experimental boiler studies of the breakdown of amines. Jacklin C.), Trans. ASME, 1955, **77**, № 4, 449—453 (англ.)

На лабор. опытном котле высокого давления проведены испытания устойчивости (при различных давлениях и т-рах) 15 различных летучих аминов, предназначенных для повышения pH конденсата и питательной воды в котельных установках. Пар из котла пропускался через змеевиковый перегреватель (из нержавеющей стали) и конденсировался в другом змеевике (тот же материал). Конденсат пропускался через проточную ячейку для измерения pH, и из него отбирались пробы для определения NH_3 (методом Несслера). Котел на 100% питался химически обессоленной водой, в которую добавляли NaOH, NaCl, Na_2HPO_4, Na_2SO_3 и 34 *мг/л* исследуемого амина. Котловая вода имела щелочность по метиловому оранжевому 2 *мг-экв/л*; конц-ия NaCl 50 *мг/л*, PO_4^{3-} 10 *мг/л*, Na_2SO_3 10 *мг/л*. Устойчивость амина оценивалась по конц-ии NH_3 и величине pH конденсата. Из исследованных аминов относительно устойчивыми при 105 *атм* и т-ре насыщения оказались циклогексиламин (I), 2-диэтиламиноэтанол (II) и морфолин (III). I при более высокой т-ре не испытывался в связи с малой растворимостью его в жидкой фазе при частичной конденсации пара. II обладал хорошей стабильностью при 105 *атм* и т-ре пара до 427°. При более высоких т-рах разложение его резко усиливалось. III сравнительно устойчив при давлениях до 175 *атм* и т-рах до 649° (максим. т-ра при испытаниях). Степень разложения III довольно медленно и равномерно увеличивалась с возрастанием т-ры. Из всех исследованных аминов III наиболее удовлетворяет требованиям, предъявляемым к аминам, используемым при аминировании питательной воды. А. М.

20126. О задачах химического контроля в области организации водного режима котлов высокого давления. Пацуков Н. Г., Иванова А. И., Тр. Моск. энергетич. ин-та, 1953, № 11, 152—172

Промышленные солемеры, используемые в качестве сигнальных приборов, дают завышенные показания солесодержания пара. При отсутствии устройств для

герметизированного слива пробы проверять правильность их показаний лабор. солемерами невозможно. Применение химико-аналитич. методов для разб. р-ров типа конденсата пара без предварительного обогащения пробы практически невозможно. Метод хим. концентрирования ВТИ дает усредненную оценку солесодержания пара; для оперативного контроля этот метод мало пригоден из-за своей трудоемкости. Наиболее перспективным является применение автоматически действующих солеконцентраторов и соленакопителей, служащих для получения обогащенных проб. Использование этих приборов позволит, в частности, улучшить постановку контроля за процессом накопления солей в проточной части турбин. Отсутствие данных по солевым равновесиям в котловой воде (КВ), содержащей фосфаты, затрудняет обоснованную оценку стабильности КВ в отношении накипеобразования в области низкой гидратной щелочности. Для оперативного контроля за КВ котлов высокого давления может служить соотношение конц-ий $SO_4^{=}$ и Cl^- в питательной и котловой воде. Постоянство этого соотношения следует расценивать как показатель наличия в КВ активных фосфатов. В качестве показателя агрессивности КВ в отношении коррозии может служить щелочность по фенолфталеину, исправленная на конц-ию силикатов и фосфатов. Наряду с определением щелочности целесообразно проводить испытания КВ в приборах с детектором хрупкости. Н. С.

20127. Об определении интенсивности отложения солей в проточной части паровых турбин методом электропроводности конденсата пара. Пацуков Н. Г., Жукова М. Г., Теплоэнергетика, 1954, № 11, 34—38

Для разработки оперативного точного метода хим. контроля за отложением солей в турбинах (в эксплуатационных условиях) исследовалась электропроводность сильно разб. р-ров электролитов в присутствии NH_3 и CO_2. В основу схемы определения электропроводности воды был положен равновесный мост с реохордом. Сопротивление электролита компенсировалось магазином сопротивления типа КМС-6 с бифилярной обмоткой. Постоянная сосуда (из молибденового стекла) равнялась 0,19. Для повышения четкости минимума на нуль-приборе в схему был включен конденсатор с переменной емкостью. Прибор питался током с частотой 3000 *гц* от лампового генератора; напряжение 8 *в*. Нуль-прибором служил осциллограф ЭО-5 с ламповым усилителем. Измерение электропроводности проводилось в термостате (точность регулирования до 0,1°) с точностью до $0{,}01\cdot10^{-6}$ *ом*$^{-1}$, что соответствует 0,006 *мг/л* NaCl. Электроды применяли платиновые (не платинированные). Р-ры готовили на бидистиллате с электропроводностью $0{,}8—0{,}9\cdot10^{-6}$ *ом*$^{-1}$. Конц-ия в нем солей (определенная методом меченых атомов) составляла 0,002—0,003 *мг/л*, газовая поправка соответствовала конц-ии NH_3 0,09 *мг/л*, pH 6.28. Конц-ия NH_3 определялась фотоколориметром ФЭК-М (точность до 0,01 *мг/л*); pH с точностью до 0,01 (обтекаемый стеклянный электрод). Исследования показали, что точность непосредственного определения электропроводности разовых проб конденсата составляет 0,01 *мг/кг* NaCl и недостаточна для контроля интенсивности отложения солей в турбинах. Для этой цели метод определения электропроводности следует сочетать с соленакопителями при степени обогащения пробы порядка 30. В этом случае сравнительное определение электропроводности (по разности) позволяет быстро оценивать интенсивность отложения солей с точностью до 0,001—0,002 *мг/кг*. Для этого требуется кондуктометр повышенной точности (до $0{,}3—0{,}5\cdot10^{-8}$ *ом*$^{-1}$ или 0,002—0,003 *мг/кг* NaCl). Отбор проб конденсата следует производить при помощи устройств, выполненных из нержавеющей стали, для обеспечения прозрачности и бесцветности проб и отсутствия в них Fe. А. М.

20128. Контроль за качеством пара. Грайнер (Oznaczanie zanieczyszczeń w parze. **Grajner Jadwiga**), Gospod. węglem, 1955, **4**, № 7—8, 147—150 (польск.)

Для контроля за чистотой пара рекомендуется кондуктометрич. метод. Для получения правильных результатов необходимо предварительное удаление из воды CO_2 и NH_3. С. Я.

20129. Применение рентгенографического фазового анализа к исследованию котловых осадков. Аверьянова Л. Н., Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1955, 25, 164—169

Проводилось исследование отложений, отобранных как образцов из паровозного котла, который питался неочищ. водой. Методами термографич. и рентгенографич. анализов в образцах накипи обнаружено присутствие кальцита и серпентина; в образцах шлама найден кальцит, магнезит и гидроокись магния. Н. С.

20130. Трилонометрия как новый метод химического контроля водного режима тепловых электрических станций. Якимец Е. М., Теплоэнергетика, 1955, № 3, 18—21

Указывается на возможность определения Fe^{3+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+} и Al^{3+} титрованием комплексоном III (трилоном Б) в ходе полного систематич. анализа воды, накипей, отложений и т. п. Ca^{2+} определяется с индикатором мурексидом при pH$\sim$12; Cu^{2+} с тем же индикатором при pH 6,5—7,0; Fe^{3+} при 50—70° и pH 1,4—1,7 в конц-иях $>$10 *мг/л* с индикатором сульфосалициловой к-той, в меньших конц-иях с роданидом; Mg^{2+} с индикатором хромтемносиним или хромогенчерным ЕТ-00 при pH $\sim$ 10. При титровании Al^{3+} имеет место нестехиометрич. расход комплексона III вследствие малой скорости комплексообразования, поэтому рекомендуется метод обратного титрования избытка комплексона III солью Fe^{3+}. Определение Fe^{3+} и Al^{3+} при совместном присутствии производится при 60—70° с индикатором сульфосалициловой к-той; при pH 1,4—1,7 определяется Fe^{3+} титрованием комплексоном III и при pH 5,6 методом обратного титрования определяется Al^{3+}. Погрешности трилонометрич. определений находятся в пределах, обычно допустимых в аналитич. практике. По сравнению с другими методами значительно сокращается длительность анализа. В статье приведены значения констант неустойчивости комплексов, образуемых рядом катионов с комплексоном III, а также с индикаторами, применяемыми при титровании. О. М.

20131. Колориметрическое определение кислорода в питательной воде и других растворах. Демина К. Ф., Лысиков М. Г., Рубцова М. Я., Электр. станции, 1955, № 3, 51—52

Способ основан на окислении лейкооснования метиленового синего (МС). Для повышения чувствительности метода рекомендуется р-р МС перед проведением определения восстановить, окислить и снова восстановить, так как вторично восстановленный краситель окисляется быстрее и полнее. Конц-ия р-ра МС 1—3 *г/л* в 3—5%-ном NH_4OH. Восстановитель — гранулированный Zn. Для ускорения смешивания с водой повышают уд. вес р-ра красителя добавкой NaCl, NH_4Cl или сульфатов. В работе приведен чертеж схемы полуавтоматич. непрерывного определения O_2 в питательной воде для котлов. Н. В.

20132. Сравнительная пригодность песка и мелкого угля для фильтрования воды. Маунси (Sand and fine coal compared for water filtering. **Mounsey Robert**), Amer. City, 1953, **68**, № 5, 83—85 (англ.)

Исследовалась сравнительная пригодность для фильтрования воды песка (П) (частицы с эффективным размером 0,35—0,45 *мм* и коэфф. неравномерности <1,40) и измельченного антрацита — антрафильта № 1 (А). Фильтрованию подвергалась вода после содо-известкового умягчения и коагуляции. Установлено: потеря А при обратной промывке не превышает 0,6% в год; при применении А продолжительность работы фильтра между двумя промывками больше, а длительность каждой промывки меньше; скорость промываемой воды при применении А меньшая, и поэтому структура слоев гравия при промывке не нарушается; слой А при промывке очищается легче, чем слой П; образование инкрустаций на частицах А происходит медленнее, чем на частицах П; слой А при обратной промывке расширяется больше, чем слой П при той же скорости промывной воды; качество профильтрованной воды в обоих случаях является практически одинаковым. В. Ж.

20133. **Рационализаторские мероприятия по химводоочистке. Могилко А. М., Сазанова Г. И.,** Сахарная пром-сть, 1954, № 3, 21—23, 26

Описан ряд рационализаторских мероприятий, осуществленных на химводоочистке, работающей по схеме: коагуляция — Na-катионирование. Н. С.

20134. **Приготовление известковой воды.**— (Przygotowanie wody wapiennej na zimno czy na gorąco? —), Energetyka (Stalinogrod), 1955, 9, № 1, 13 (польск.)

Приготовление известковой воды рекомендуется вести при повышенной т-ре (~80°), что дает возможность в несколько раз ускорить процесс. С. Я.

20135. **Обслуживание и контроль содоизвестковой установки для умягчения воды для паровых котлов. Цветков** (Обслужване и контрол на варо-содовата инсталация за омекотяване на водата за парните котли. Цветков А.), Лека промишленост, 1954, 3, № 12, 27—29 (болг.)

Краткий обзор. С. Я.

20136. **Исследование гексаметафосфата натрия, предупреждающего образование накипи в тракторных двигателях. Брусенский А. А.,** Науч. тр. Укр. н.-и. ин-та механиз. с. х., Киев, Госсельхозиздат, УССР, 1954 176—181

Для предупреждения накипеобразования в радиаторе, блоке и на внешних стенках цилиндров тракторных двигателей ХТЭ при общей жесткости исходной охлаждающей воды до 30 *мгэкв/л* оказались достаточными дозы гексаметафосфата Na 2—3 *мг/л*. Даны указания по применению и изготовлению гексаметафосфата Na на месте. О. Л.

20137. **Обработка воды в системе оборотного водоснабжения двигателей внутреннего сгорания. Кияторов В. И.,** Энергетик, 1955, № 1, 35—37

Рассматриваются возможные способы обработки воды систем оборотного водоснабжения двигателей внутреннего сгорания (фосфатирование, рекарбонизации, подкисление, катионирование) и область их применения. Н. С.

20138. **О повышении концентрации растворенных солей в водах, охлаждаемых в воздушных холодильниках. Схаулс** (Introduction à l'étude du problème de l'augmentation des concentrations en sels des eaux brutes refroidies au moyen de réfrigérants atmosphériques. Schouls M.), Rev. gén. sci. appl., 1954, 2, № 5, 103—108 (франц.)

В технич. установках, в которых циркулирует нагретая вода, содержащая растворимые соли, для предупреждения кристаллизации приходится пополнять испарившуюся воду. Даны теоретич. соображения о характере зависимости конц ии солей от способа пополнения испарившейся воды. Ю. М.

20139. **Обработка воды для промышленного водоснабжения.**— (Quality water for steam and processing.—), Power Equipm., 1954, 6, № 3, 8—11 (англ.)

Отмечаются успехи, сделанные за последние 5 лет в области синтеза термически устойчивых (до 120°) ионитов, позволяющих отказаться от схемы «горячее известкование—фосфатирование» и широко применить схему «горячее известкование—катионирование». Схема хим. обессоливания, являясь более экономичной по сравнению с испарительными установками, перспективна для электростанций с большими добавками химически очищ. воды. Н. С.

20140. **Обессоливание воды совместным H — OH-ионированием. Фишер** (Entmineralisierung von Rohwasser durch Ionen Austauscher. Fischer A.), Pharmaz. Ind., 1955, 17, № 4, 129—133 (нем.)

Описана малогабаритная стеклянная установка производительностью 20 *л/час* для одновременного обессоливания и обеззараживания воды. Обессоливание производится путем совместного H—OH-ионирования (катионит — эмберлит JR120, анионит — эмберлит JRA 410); обеззараживание — фильтрованием через асбестовые фильтры (фильтры Зейтца ЕК). З. А.

20141. **Сточные воды гидролизной промышленности и их влияние на водоем (при переработке хвойной древесины). Александрова Л. П.,** Информ. материалы Всес. н.-и. ин-та водоснаб., канализ., гидротехн. сооруж. и инж. гидрогеол., 1954, № 8, 28

Описан случай сброса в систему слабопроточных водоемов неочищ. сточных вод (СВ) гидролизного з-да, перерабатывающего отходы древесины хвойных пород на этиловый спирт, фурфурол, скипидар и органич. к-ты. СВ имеют кислую р-цию, содержат много органич. в-в (главным образом лигнин) и $CaSO_4$. При попадании в стоячие водоемы такие СВ подвергаются молочнокислому брожению. При предварительном удалении лигнина и $CaSO_4$ (отстаиванием) процесс самоочищения в реке протекает быстро и на расстоянии 7—8 *км* от места выпуска СВ загрязнения ликвидируются. В зимних условиях процесс идет в 10 раз медленнее (по сравнению с летними), причем в реке нехватает растворенного O_2 даже для окисления легко окисляющихся в-в. Вследствие этого имеет место образование H_2S и выпадение осадков. При сбросе СВ в водоемы с быстрым течением полное смешение наступает через сотни *км* от места выпуска, так как сильное течение прижимает загрязненную струю к берегу (при выпуске стока с берега). СВ гидролизных з-дов могут быть легко подвергнуты биохим. очистке после отключения от них стоков, содержащих лигнин и гипс. Л. М.

20142. **Обработка и удаление сточных вод бумажных фабрик. Бишоп, Вильсон** (Southland paper mills waste treatment and disposal. Bishop Fred W., Wilson J. W.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, 26, № 12, 1485—1490 (англ.)

Описана очистка сточных вод (СВ) бумажных фабрик Техаса путем биохим. окисления их в прудах. Перед поступлением в пруды СВ, имеющие БПК ~350 *мг/л* и содержащие до 15—20 *г/л* грубодисперсных примесей, пропускают через отстойник и аэротенк. При этом БПК снижается на 60—85%. Такая вода при добавке к ней питательных в-в в виде бытовых вод хорошо окисляется в прудах, из которых выпускается в водоем. Л. М

20143. **Хлорирование воды, применяемой на консервных заводах. Ойлер** (Chlorination of cannery water. Oyler James R.), Canner, 1954, 118, № 12, 22—23 (англ.)

Рекомендуется проводить хлорирование охлажденной воды введением в нее гипохлорита Ca или Na, а также хлорной извести. Хлорирование воды, содержащей фенол, недопустимо ввиду появления хлорфенольного запаха. Снижение коррозионного действия

хлорированной воды может быть достигнуто добавлением к ней соды или едкого натра. Л. М.

20144. Сточные воды суперфосфатного завода. Улавливание летучих фтористых соединений.—(Superphosphate-plant effluents. Removal of the volatile fluorine compounds.—), Chem. Trade J. and Chem. Engr, 1953, **133**, № 3467, 1197—1199 (англ.)

Для абсорбции SiF_4, выделяющегося при разложении природного фосфата серной к-той, наиболее распространена система башен с распылительным орошением. Недостаток системы — громоздкость, большой расход воды и невысокая эффективность. Более компактна и эффективна германская установка, состоящая из двух прямоугольных стальных гумированных баков емк. 25 $м^3$ воды каждый, заполненных менее чем наполовину, работающих последовательно и имеющих перфорированные перегородки; орошение производится подвешенной вверху бака конич. турбинкой, вращающейся со скоростью 1000 об/мин, причем вода всасывается внутрь конуса, погруженного в воду нижним узким концом, снабженным лопастями, и выбрасывается в распыленном виде через отверстия в верхней широкой части конуса. Газы пропускаются через баки до достижения необходимой конц-ии р-ра; абсорбция фтора 90%. Применяют также скруббер Пиз-Антони — вертикальную цилиндрич. стальную гумированную камеру-циклон. Газ входит в нее тангенциально у днища и поднимается спирально вверх. Вода в распыленном состоянии подается из трубы, расположенной по оси в нижней части камеры. Капельки подхватываются газом и центробежной силой отбрасываются к стенке, по которой р-р стекает вниз и вытекает через дно. Перепад давления 50—100 *мм* вод. ст., расход воды 0,8—1,6 *л* на 1 $м^3$ газа. В США распространен скруббер Шютте и Кертинга, в котором вода, подаваемая под давлением в верх вертикальной трубки Вентури через один большой распылитель, выполняет 2 функции: вызывает перепад давления в трубке Вентури (ввиду чего вентилятор не нужен) и поглощает фторсодержащие газы в скруббере. Отходящие из скруббера газы отделяются от р-ра в сепараторе и выпускаются в атмосферу. В этой установке расход воды больше, чем в башнях, но эффективность выше и занимаемая площадь меньше. Авторами приведены: зависимость кол-ва выделяющегося фтора от конц-ии H_2SO_4 при разложении фосфорита в лабор. смесителе, а также состав р-ра H_2SiF_6, получаемого при р-ции SiF_4 с водой; парц. давление HF и SiF_4 над р-ром H_2SiF_6 и данные по абсорбции SiF_4 водой. Е. Б.

20145. Практика очистки нефтяных сточных вод. Кашмор (Current practice in the treatment of oil wastes. Cashmore K.), Municip. Utilities Mag., 1954, **92**, № 6, 32, 34, 36 (англ.)

Одно из мероприятий для предотвращения попадания нефти в воду — ликвидация утечек. Отделение попавшей в воду нефти производится в отстойниках, состоящих из нескольких последовательных секций. Эмульсия нефти в воде может быть разрушена нагреванием до 82° или изменением pH. Рекомендуется коагуляция сульфатом Fe и известью. Конц-ия нефти в очищ. воде составляет 2 *мг/л*. Р-р отработанного едкого натра от промывки бензина содержит сульфиды, меркаптиды, феноляты и др. Рекомендуется нейтр-ция его дымовыми газами, закачка в почву и нейтр-ция отработанной серной к-той. Фенольные воды могут быть биохимически очищены в присутствии спец. культур бактерий (в случае необходимости с подпиткой солями аммония, фосфатами и нитратами). Л. М.

20146. Сточные воды нефтеперегонных заводов и санитарные нормы. Попеску (Apele reziduale de la rafinării şi normele sanitare. Popescu Teodor), Petrol şi gaze, 1955, **6**, № 6, 272—276 (рум.)

Исходя из установленных норм допустимого сброса в реки примесей сточных вод, автор приводит расчетные ф-лы для определения предельных конц-ий примесей в сточных водах нефтеперегонных з-дов. Я. М.

20147. Загрязнение подпочвенных вод нефтепромысловыми соляными растворами. Джонстон (Underground water pollution by oilfield brines. Johnston Carl B.), Public Works, 1954, **85**, № 4, 93—94 (англ.)

В Торрансе в результате многолетнего сброса на почву близлежащих районов сильно засоленных вод, отделяемых от нефти, они проникли в почву (даже через слои глины) и засолонили подпочвенные воды. Вследствие этого ряд скважин оказался закупоренным солевыми отложениями. Этому же способствовала практикующаяся закачка в почву вод, загрязненных нефтью и солями. Л. М.

20148. Обезвреживание подсмольных вод прибалтийских сланцев золой и коксом. Иванов Б. И., Козак Ю. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1954, № 2, 200—206

Описан производственный опыт обесфеноливания сточных вод (СВ) от переработки прибалтийских сланцев на отвалах золы и кокса. Указывается на недостаточную сорбционную емкость испытанных отвалов, снижающих конц-ию фенолов только до 100 *мг/л*. Кроме того, СВ загрязняются сернистым Ca, извлекаемым из кокса. При аэрации наблюдается более быстрое окисление многоатомных фенолов (по сравнению с одноатомными), а также фенолятов Ca. Л. М.

20149. Шахтные воды. Кессел (A mine water problem. Kessel W. G.), Proc. Indiana Acad Sci., 1952 (1953), **62**, 147—149 (англ.)

Для нейтр-ции кислых шахтных вод, имеющих pH 3,5—5,5 и содержащих до 200 *мг/л* Fe^{2+}, рекомендуется фильтрование их через известняк; при этом pH повышается до 5,8—7,2. При последующей аэрации Fe выпадает в осадок и наблюдается некоторое снижение pH. Л. М.

20150. Реконструкция промышленной канализации для снижения загрязнения водоема. Сварц (Industrial sewer modifications to reduce pollution. Svartz Carl J.), Sewage and Industr. Wastes., 1954, **26**, № 12, 1468—1474 (англ.)

Автор предлагает сгруппировать сточные воды (СВ) фабрики мелких бытовых изделий в соответствии с процессами произв-ва и с конц-ией и характером примесей. Конц. СВ рекомендуется использовать повторно. Для промывных вод устанавливаются промежуточные емкости, сглаживающие возможные проскоки примесей в повышенных конц-иях. При регулярном контроле состава СВ они могут быть направлены в бытовую канализацию для совместной биохимич. очистки. Л. М.

20151. Новая станция очистки сточных вод, содержащих цианиды.—(New waste treatment plant kills cyanides.—), Chem. Engng, 1954, **61**, № 7, 142, 144 (англ.)

Описан способ очистки сточных вод (СВ), содержащих к-ты, щелочи, мыла, масла и цианиды тяжелых металлов (включая Ag). Все СВ (за исключением содержащих цианиды Ag) смешиваются, подщелачиваются известью до pH 10,5 и к ним добавляется гипохлорит Na в кол-ве, рассчитанном на окисление цианидов до CO_2 и N_2. При pH 10,5 цианиды окисляются в цианаты за время ~10 мин. Затем pH понижается до 6,5—7,0 (добавкой кислых СВ или к-ты) и цианаты окисляются до CO_2 и N_2 (~15 мин.). После окисления цианатов pH понижается до 3,0 и производится добавка $FeCl_3$. Эмульсия масел при этом разрушается, мыла переходят в жирные к-ты и всплывающий на поверхность маслянистый слой удаляется. Для осаждения тяжелых металлов (Cu, Ni, Zn) pH доводится до 8,5; образующиеся гидроокиси удаляются отстаиванием; шлам фильтруется на вакуум-

фильтре, а осветленная вода проходит через песчаный фильтр. СВ, содержащие комплексные цианиды Ag, обрабатываются гипохлоритом Na отдельно (pH 10,5, время контакта 2 часа). Затем Ag высаживается в виде AgCl. Осадок AgCl подкисляется до pH 3, промывается, отфильтровывается и подсушивается. Выход серебра свыше 99%. В очищ. сточной воде конц-ия цианидов ∼0,09 *мг/л* (при начальной конц-ии 20 *мг/л*), конц-ия тяжелых металлов 0,1 *мг/л*. Л. М.

20152. Обнаружение внезапных нагрузок промышленных сточных вод на очистные сооружения. Хатфилд (Detection of shock loads resulting from industrial wastes. Hatfield W. D.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 12, 1491—1493 (англ.)

Стандартный контрольный анализ бытовых сточных вод (СВ) на станциях очистки предусматривает определения: грубодисперсных примесей, растворенного O_2, БПК, хим. потребления O_2—ХПК, нитратов и pH. К-ты, щелочи, цианиды, соли тяжелых металлов и органич. соединения не определяются. Попадание этих примесей в бытовые СВ за счет сброса промышленных СВ практически не отражается на результатах анализа средней пропорциональной пробы. Так, при проскоке 1-часовой пробы с pH 3,0 изменение pH в 24-часовой пробе произойдет с 7,4 до 7,0; при проскоке пробы с БПК 1000 *мг/л* произойдет его изменение в 24-часовой пробе с 200 до 230 *мг/л*. Однако при таких проскоках активный ил может быть погублен. Автор предлагает ряд качеств. экспресс-определений для ежечасного контроля СВ. Визуально могут быть определены цвет, грубодисперсные примеси, мутность, нефтяные пленки. pH может быть определен электрометрически с точностью до 0,1. Хроматы вызывают желтую окраску в конц-ии 1,5—2,0 *мг/л*. Железо может быть открыто при помощи 1,10-фенантролина в конц-ии 1 *мг/л* в присутствии 100 *мг/л* других тяжелых металлов. Также легко могут быть определены соли Cd, Pb, Cu, Ni, Mn и Zn. Цианиды могут определяться с пиридин-пиразолоновым или пиридин-бензидиновым реактивом. Для открытия углеводов в конц-ии 0—10 000 *мг/л* рекомендуется колориметрич. определение с крезол-олеатным реактивом, которым также могут быть обнаружены спирты, альдегиды, кетоны. Хлороемкость может быть определена титрованием гипохлоритом Na в присутствии метилового оранжевого. Л. М.

20153. Методы определения цианидов в бытовых сточных водах. Кравчик (Review of methods for cyanide determination in sewage. Krawczyk Daniel F.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 11, 1388—1392 (англ.)

Для определения малых конц-ий (∼0,1 *мг/л*) цианидов в бытовых сточных водах (СВ) могут применяться следующие методы: 1. Метод Либиха. К 200 *мл* СВ прибавляют хлорную воду до остаточной конц-ии Cl_2 0,1 *мг/л* (определение с *о*-толидином); прибавляют 2 *мл* 10%-ного NaOH, 1 *мл* р-ра индикатора *n*-диметиламинобензилиденроданина и титруют 0,0192 н. $AgNO_3$ до изменения желтой окраски в слаборозовую (объем р-ра $AgNO_3$ *b мл*). Другую порцию той же СВ титруют без добавления хлорной воды (*a мл* $AgNO_3$). Конц-ия CN^- = $=(a-b)\cdot 1000$/объем пробы. 2. Бензидинопиридиновый метод. Фильтруют две пробы СВ по 100 *мл* и к обеим прибавляют хлорную воду до остаточной конц-ии Cl_2 0,1 *мг/л*. К одной из них добавляют 2 *мл* 10%-ного NaOH и 2 *мл* 10%-ной H_3PO_4. Затем одновременно к обеим пробам добавляют по 4 капли 10%-ного р-ра арсенита натрия и смесь пиридина и бензидина. Немедленное появление окраски второй пробы указывает на присутствие CN^- в конц-ии >0,1 *мг/л*. Первую пробу используют в качестве фона при визуальном или фотометрич. колориметрировании. 3. Пиридинопиразолоновый метод. Две профильтрованные пробы СВ обрабатывают хлорной водой, как указано выше. В одну из них добавляют 2 *мл* 10%-ного NaOH и 2 *мл* 10%-ной H_3PO_4. Затем к обеим пробам добавляют по 5 *мл* пиридинпиразолонового реактива и колориметрируют по истечении 20 мин. (как указано во втором методе). С. К.

20154. Определение растворенного в воде кислорода при помощи платинового электрода. I. Линн, Окунь (Experience with solid platinum electrodes in the determination of dissolved oxygen. Lynn Walter R., Okun Daniel A.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 1, 4—7 (англ.)

Приведены результаты исследования по применению вращающегося Pt-электрода для определения растворенного кислорода в различных смесях активного ила сточных вод (СВ). Для исследования применялся анализатор фирмы Дорбера; Pt-электрод представлял собой проволоку диам. 1,17 *мм*; напряжение измерялось 20 000 омовым вольтметром. Так как вращающийся Pt-электрод может применяться только в водн. р-рах, имеющих проводимость больше 0,01 *мо/см*, то все исследуемые р-ры перед измерением насыщались NaCl до конц-ии 1,1%. Для упрощения были построены калибровочные кривые зависимости силы тока (mA) от конц-ии растворенного кислорода от 0 до 36 *мг/л* при напряжении 0,63—0,86 *в*. В процессе работы электрод довольно быстро покрывался пленкой, в результате чего показатели получались заниженными, особенно для СВ. Это обстоятельство затруднит применение Pt-электродов при непрерывном контроле за кислородом в СВ различных биологич. очистных сооружений. Скорость вращения электрода желательно поддерживать выше 500 об/мин.; небольшие колебания не оказывают влияния на измерения. О. М.

20155. Двухступенчатый способ регенерации активного ила. Имхофф (Das zweistufige Belebungsverfahren für Abwasser. Imhoff Karl), Gas-und Wasserfach, 1955, **96**, № 2, 43—45 (нем.)

Описана схема двухступенчатого метода регенерации активного ила и его преимущества по сравнению с одноступенчатым. Н. К.

20156. Зарастание биофильтров. Ломейер (Snails in the trickling filter. Lohmeyer George T.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 3, 337—338 (англ.)

В качестве меры борьбы с зарастанием биофильтров предлагается промывка их свежей водой, содержащей Cl_2 в конц-ии 3 *мг/л*. Л. М.

20157. Надзор за промышленными стоками. Фоулк (Industrial waste control. Foulke O. Gardner), Proc. Amer. Electroplaters Soc., 1954, **41**, 63—65 (англ.)

Загрязнение рек промышленными стоками является проблемой, заставившей проводить научно-исследовательские работы по изысканию методов очистки сточных вод и издать ряд законодательных актов по защите рек от загрязнения. Описана структура организаций, изучающих стоки и методы их обработки, и приведена тематика их работ. Г. К.

20158. Развитие исследований в области загрязнения поверхностных вод и биохимической очистки сточных вод. Финч (Developments in water pollution research and in activated sludge history. Finch John), Water and Sewage Works, 1954, **101**, № 12, 552—554 (англ.)

20159. Фосфор как основной фактор питания водных организмов. Мауц (Phosphor als Initialfaktor der Gewässereutrophierung. Mauz), Gas-und Wasserfach, 1954, **95**, № 24, 784 (нем.)

Наряду с соединениями N, P содержится в природных водах в ничтожных конц-иях, которые могут, однако, повыситься в 100—1000 раз в результате попадания удобрений и бытовых сточных вод. При некоторых

определенных значениях pH фосфаты могут быть количественно удалены из воды в результате адсорбции их окисью Fe. Накопление P в водоеме идет во много раз медленнее, чем накопление N, значительная доля которого поступает в воду путем фиксации его из воздуха бактериями и некоторыми водорослями. В течение года на 1 *га* поступает 54 *кг* нитратов и только 1,4 *кг* фосфатов. Так как фосфаты вызывают бурное развитие водн. организмов, то во избежание загрязнения водоемов следует при очистке сточных вод добиваться максим. снижения в них конц-ии фосфатов. Н. В.

20160. Влияние запруд на процесс самоочищения. Мудрецова-Висс К. А., Информ. материалы Всес. н.-и. ин-та водоснаб., канализ., гидротехн. сооруж. и инж. гидрогеол., 1954, № 7, 16 стр. с илл.

20161. Проблемы загрязнения водотоков. Карсон (The problems of stream pollution. Carson C. T.), Forest and Outdoors, 1954, **50**, № 4, 16—18 (англ.)

Рассматриваются основные источники и причины загрязнения, а также процессы самоочищения водотоков. Подчеркивается необходимость систематич. контроля за рядом санитарно-хим. и биологич. показателей качества воды водотоков, в частности БПК. О. М.

20162. Применение химических средств для борьбы с зарастанием оросительных и водоотводных канав. Крамер (Über den Einsatz chemischer Mittel zur Entkrautung von Be- und Entwässerungsgräben. Kramer Dietrich), Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 1955, **5**, № 1, 19—22 (нем.)

Характеристика различных гербицидов, применяемых для борьбы с зарастанием оросительных водоотводных канав. О. Л.

20163 К. Малогабаритные установки для очистки сточных вод (Szennyvíztisztító kisberendezések. Oldomedencék. 1. Egyszerü oldomedencék. 2. Bövitett oldomedencék. 3. Bovitett oldomedencék kolloidfogoval. Bp, Epip. Kiado, 1953, 217 l., 61 mell., 200 Ft.) (венг.)

20164 П. Опреснение морской воды. Бейард (Perfectionnements aux évaporateurs. Bayard Julius H.) [Foster Wheeler Ltd]. Франц. пат. 1066692, 9.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1584 (нем.)]

Морская вода нагревается в нижней части теплообменника при 3,5 *ат* до 115,5° и затем перепускается в верхнюю часть теплообменника, где испаряется при давл. 635 *мм* рт. ст. и 54,4°. В. К.

20165 П. Метод одновременного умягчения и стабилизации воды. Папе (Förfarande för avhärdning och samtidig avsyrning av vatten. Pape C. H.V.). Швед. пат. 146996, 14.09.54

Для умягчения воды и удаления из нее агрессивной углекислоты предлагается фильтровать воду через слой катионита, к которому добавлены продукты (напр., соли Ca или Mg), легко реагирующие как с агрессивной, так и со связанной углекислотой. О. Л.

20166 П. Метод и установка для обеззараживания воды. Торричелли (Procédé de désinfection de l'eau et installation pour la mise en oeuvre du procédé. Torricelli Alfred). Швейц. пат. 296007, 1.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 49, 11270 (нем.)]

Озонированный воздух или кислород вводится под напором в герметически закрытую камеру, образуя в ней газовую подушку над поверхностью жидкости. В зависимости от давления жидкости часть этого газа удаляется из камеры и используется для предварительного озонирования поступающей в камеру воды. О. Л.

20167 П. Способ очистки воды. Шейн (Method for purification of water. Shein Harry Leonard) [Merkantila Ingeniörsbyrån Pehr Husberg Aktiebolag]. Пат. США 2661333, 1.12.53

Для очистки плавательных бассейнов воду подвергают перехлорированию до получения избытка свободного Cl_2 и затем фильтруют через слой обожженного доломита. При этом свободный Cl_2 переходит в гипохлорит, в результате чего pH воды повышается до 8. А. И.

20168 П. Метод очистки замутненных, главным образом, болотных вод. Пауфлер (Verfahren zur Reinigung von durch Trübungsstoffe verunreinigten Wässern, insbesonders von Moorwässern. Paufler F. Eugen). Пат. ФРГ 886130, 10.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 6, 1327 (нем.)]

Осветление, обесцвечивание, обезжелезнение и обезмарганцевание воды достигается введением в воду в качестве коагулятора обычного цемента. Для улучшения процесса рекомендуется рециркуляция выпадающего в отстойнике осадка. В. К.

20169 П. Метод обработки жидкостей активным углем. Хелбиг (Method for treating liquids with activated carbon. Helbig Walter A.) [Atlas Powder Co.]. Канад. пат. 504255, 13.07.54

Активный уголь измельчают в порошок, 70—95% частиц которого проходят через сито, имеющее 130 отверстий на 1 *см* длины. Уголь должен иметь уд. вес заметно больше 1. 2 ч. такого порошка замешивают в кашицу со 100 ч. воды. Когда уголь агломерируется в крупные частицы, суспензия их опускается вниз, оставляя вверху осветленный слой воды; новые порции воды вводят снизу через угольную суспензию, а осветленную воду отбирают вверху сосуда. Отработанную угольную суспензию периодически заменяют новой. Соотношение кол-ва угля и воды поддерживают равным 2—10 *мг/л*. Н. В.

20170 П. Метод поддержания чистыми поверхностей нагрева паровых котлов, испарителей и других теплообменников. Винтергерст (Verfahren zur Reinhaltung der Heizflächen von Dampfkesseln, Verdampfern und sonstigen Wärmeaustauschern. Wintergerst Erich) [A.-G. Kühnle, Kopp und Kausch]. Пат. ФРГ 903079, 1.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 665 (нем.)]

Для предотвращения накипеобразования на поверхностях нагрева паровых котлов, испарителей и т. п. предлагается окрашивать эти поверхности лаком на силиконовой основе и затем подвергать жидкость, находящуюся в котле или аналогичном аппарате, действию ультразвуковых колебаний. В. К.

20171 П. Предотвращение образования котельной накипи и ее удаление. Душек, Душек, Душек, Душек (Verfahren zur Verhinderung der Kesselsteinbildung und zur Entfernung bereits abgesetzten Kesselsteines und hiezu geeignetes Mittel. Duschek Rosina, Duschek Liselotte, Duschek Ilse, Duschek Gertraude). Австр. пат. 180910, 25.01.55 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 5, 3454 (англ.)]

Для удаления и предотвращения образования накипи в питательную воду добавляют водорастворимые продукты разложения осадка отстоя сусла в кол-ве 5,6—28 *г* на 1 *г-экв* жесткости. Разложение осадка производят обработкой к-тами, или щелочами, или под давлением в автоклавах, получая в основном продукты разложения протеинов и танина. В. Г.

20172 П. Метод очистки воды. Крюгер (Förfaringssätt för rening av vatten. Krüger J.). Швед. пат. 146669, 24.08.54

Патентуется воронкообразный контактный осветлитель со взвешенной зернистой массой, спец. образом подобранной по крупности по высоте. О. Л.

20173 П. Метод удаления катионов из воды или из водных растворов. Кантебен (Sätt att avlägsna katjoner från vatten eller vattenhaltiga vätskor. Kan-

t e b e e n L. J.) [N. V. Centrale Suiker Maatschappij och L. J. Kantebeen]. Швед. пат. 140679, 2.06.53

Для катионирования воды рекомендуется применять катиониты, получ. конденсацией альдегидов с многоатомными или одноатомными фенолами, или со смесью многоатомных и одноатомных фенолов; конденсация проводится в присутствии многоатомного спирта. О. Л.

20174 П. Умягчение воды. Б а у м а н (Method of removing dissolved solids from water. B a u m a n W i l l i a m C.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2702275, 15.02.55

Метод умягчения воды с одновременным снижением ее плотного остатка состоит в том, что вода фильтруется через сильноосновной HCO_3-анионит для замещения анионов сильных к-т ионами HCO_3^-. В фильтрат вводится известь для осаждения $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$. Осадок задерживается в отстойнике. В качестве сильноосновного анионита рекомендуется применять продукт конденсации винилароматич. смол, содержащих в ядре галогенметильную группу, с третичными аминами. В. К.

20175 П. Обескремнивание воды. К р е с м а н (Removal of silica from water. K r e s s m a n T. R. E.) [Permutit Co. Ltd]. Англ. пат. 712358, 21.07.54 [Monthly Bull. Brit. Coal Utilis. Res. Assoc., 1954, **18**, № 11, 554 (англ.)]

Вода пропускается последоват. через Н-катионитный и анионитный фильтры. В качестве анионита используется смола, являющаяся полимером моновиниларoматич. соединения, содерж. галогеналкильные и аминогруппы. Регенерация производится при т-ре 80° с целью снижения расхода регенерирующих в-в. Н. С.

20176 П. Обескремнивание воды. К р е с м а н (Removal of silica from water. K r e s s m a n T. R. E.) [Permutit Co. Ltd]. Англ. пат. 711188, 23.06.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 1, 126 (англ.)]

Вода с т-рой > 80° подвергается совместному Н—ОН-ионированию. В качестве анионита используется смола, являющаяся полимером моновиниларoматич. соединения (напр. стирол), содержащего галогеналкильные и аминогруппы. Анионит регенерируется 5%-ным р-ром NaOH, имеющим т-ру 80°. Н. С.

20177 П. Способ деструктивного окисления органических веществ в водной среде. З и м м е р м а н (Process for the destructive oxidation of organic materials in aqueous media. Z i m m e r m a n n F. J.) [Sterling Drug, Inc.]. Англ. пат. 706686, 7.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 9, 320 (англ.)]

Предлагается экономичный метод деструктивного окисления органич. материалов в водн. среде с получением тепла от экзотермич. р-ции. В качестве органич. материала используются органич. отбросы, содержащиеся в бытовых сточных водах, промышленные отходы (отработанные сульфитные щелока и отходы пульпы помола бумажного произ-ва) и т. п. Способ состоит в окислении органич. материала в водн. среде при помощи окисляющего газа при т-ре > 235° и давл. > 1 *атм* (для сохранения жидкостного состояния). Продукты р-ции пропускают через сепаратор (для разделения на газовую и жидкую фазы) при пониженном давлении. Газовую фазу подают в паровую машину и, кроме того, получают тепло из жидкой фазы. Выходящая из паровой машины паро-газовая смесь вместе с конденсатом поступает во 2-й сепаратор, откуда газовая фаза подается во вторую паровую машину, а из жидкой фазы (конденсата) второго сепаратора получают дополнительно большое кол-во тепла. Е. К.

20178 П. Устройство для смешения газа с жидкостью (Einrichtung zum Mischen eines Gases mit einer Flüssigkeit) [Gebr. Sulzer A.-G.]. Швейц. пат. 292404, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 49, 11271 (нем.)]

Для смешения газа с жидкостью (Ж), напр., для аэрирования сточных вод при их биохим. очистке, Ж пропускают через канал с двойным дном, в котором укреплено одно или несколько сопел, в зависимости от кол-ва протекаемой Ж. Сопла имеют ряд отверстий, через которые воздух поступает перпендикулярно потоку Ж. Поперечное сечение канала больше поперечного сечения сопла (или суммы их.) Е. А.

См. также: Анализ 19089—19099, 19474, 19480, 19510, 19512, 19513, 19518, 19558, 19565, 19566, 19573, 19574, 19578, 19583, 19584, 19590, 19600. Физ.-хим. основы технологии 21445—21447. Внутрикотловые процессы 21407, 21409, 21431. Иониты 18575, 18950, 18951, 20845—20847. Коррозия 21323, 21331. Контрольно-измерительные приборы 21351, 21514, 21515.

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

20179. Газококсовый завод. С п е р с к и й (Problemy gazokoksowni. S p e r s k i B o l e s ł a w), Gaz, woda i techn. sanit., 1954, **28**, № 8, 226—229 (польск.)

Обсуждаются основные различия между газовым, коксовым и газококсовым з-дами. Рассматриваются типы печей, применяемых на газококсовых з-дах, и основные проблемы произ-ва вспомогательных газов и очистки светильного газа; приводится ряд спец. методов для тщательной очистки газа. Автор останавливается на технич. достижениях в области газококсового дела в течение последних лет. Библ. 27 назв. S. A. Sommer

20180. Уголь и его производные как энергоносители. Доклад на IV международной энергетической конференции. Ш л а т н е р (A szén és származékai, mint energiahordozók a IV. Világenergia-Konferencián. S c h l a t t n e r J e n ö), Magyar energiagazd., 1955, **8**, № 6, 209—215 (венг.)

Рассматриваются новейшие технологич. схемы установок по газификации твердых топлив. Сообщаются общие статистич. данные энергопотребления и, в частности, топливопотребления. К. З.

20181. О летучих в венгерских углях. М о ш о ц и (Szeneink illójáról. M o s o c z i F e r e n c), Magyar energiagazd., 1954, **7**, № 7, 321—325 (венг.)

Рассматриваются условия возникновения отдельных компонентов летучих продуктов в венгерских углях. Состав этих летучих определяется как функция от летучих беззольного и безводн. угля (i_0). Дается классификация венгерских углей по i_0. Опытным и расчетным путем определяются объем и уд. вес летучих. Рассчитывается теплотворность летучих и дается график зависимости ее от i_0. Т. Б.

20182. Сера в угле. Г р о м к о в с к и й (Siarka w węglu. G r o m k o w s k i A n t o n i), Gaz, woda i techn. sanit., 1953, **27**, № 7, 210—212 (польск.)

Приводятся данные о природе S в углях, способах ее удаления из угля и кокса, а также о распределении S-соединений в продуктах сухой перегонки угля. К. З.

20183. Фракционное разделение водорастворимых кислот, получаемых окислением угля кислородом в щелочной среде. М о н т г о м е р и, З и н к н е х т (Fractionation of water-soluble acids obtained by alkali-oxygen oxidation of coal. M o n t g o m e r y R. S., S i e n k n e c h t P. J.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 6, 1274—1276 (англ.)

Смесь водорастворимых к-т, представляющих собой, в основном, соединения ароматич. характера, получалась путем окисления угольной взвеси в водн. щелочи при 270° и 60 *ат* газообразным O_2; при этом 50% С угля превращалось в CO_2, а остальное кол-во в к-ты, выделяемые, после подкисления H_2SO_4, экстрагированием метилэтилкетоном. После вакуумной сушки смесь к-т

представляла собой желтую рыхлую массу, хорошо растворимую в кислородсодержащих р-рителях таких, как вода, низкокипящие спирты, кетоны, эфиры, и не растворяющуюся в низкокипящих алифатич. и ароматич. углеводородах. Далее производилось фракционное экстрагирование водн. р-ра, полученного комплекса к-т с помощью смесей р-рителя (метилэтилкетон) с в-вами, не растворяющими к-ты (петр. эфир и CCl_4). После возгонки к-т в вакууме при ~1 *мм* рт. ст. получена смесь с большим содержанием фталевого ангидрида, в которой, помимо него, присутствовали метилфталевый ангидрид, бензойная и толуиловая к-ты. М. З.

20184. Самопроизвольный нагрев угля. Дорнюм (The spontaneous heating of coal. Doornum G. A. W. van), J. Inst. Fuel, 1954, 27, № 165, 482—495 (англ.)

С целью более строгой оценки склонности угля к самовозгоранию автором разработан метод расчета повышения т-ры в угольном штабеле. Для этого величина скорости тепловыделения (q) угля в *кал/см*^{3} в 1 час определяется в спец. калориметре как $q=f(\nu)_{t,\,w}=K$ и $q=f(t)_{\nu,\,w}=K$, где ν — т-ра, t — время и w — скорость поступления кислорода. Полученные данные выражаются ур-нием $q=\Sigma iAi\exp(a_i\nu-\alpha_i t)$, где i — число проб угля; A — коэфф. скорости тепловыделения в *кал/см*^{3} в 1 час; a — температурный коэфф. в 1°; α — коэфф. затухания в час$^{-1}$. Подставляя q в ур-ние теплового потока для штабеля и решая его, получают 2 безразмерных параметра: $M=Aa/(\alpha\rho c)$ и $N=V\rho c\alpha/(FH)$, где ρ — насыпной вес угля в штабеле в *г/см*^{3}; c — теплоемкость угля в *кал/г град*; V — объем штабеля в *см*^{3}; F — внешняя поверхность штабеля в *см*^{2}; H — теплопотери через внешнюю поверхность F в *кал/см*^{2} *час град*. Результаты расчетов по данному методу, нанесенные на графике, дают почти полную сходимость с опытными замерами подъема т-ры в штабелях, в зависимости от продолжительности хранения угля. Приведен график, на котором представлена область приемлемых для хранения угля соотношений величин M и N. М. З.

20185. Проблема самовозгорания бурых углей. Грубый (Problém samovznícení hnědého uhlí. Hrubý Vladimír), Uhli, 1955, 5, № 5, 170—172 (чеш.; резюме русс., англ., франц, нем.)

На основе имеющихся данных по каталитич. воздействию буроугольного полукокса на процесс окисления H_2S с образованием элементарной S были поставлены опыты, показавшие, что при пропускании смеси H_2S с воздухом через слой воздушно-сухого бурого угля происходит его разогрев с выделением элементарной S. Сделан вывод, что этот процесс лежит в основе явлений самовозгорания бурых углей и что он может быть принят в качестве метода для оценки способности бурых углей к самовозгоранию. Указано на необходимость комплексного изучения процесса с учетом не только физ.-хим. параметров, но и петрографич. характеристик угля. К. З.

20186. О разновидностях органического вещества прибалтийских горючих сланцев. Семенов С. С., Орлова Н. С., Тр. Всес н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 3, 16—21

Для изучения разновидностей органич. в-ва прибалтийских сланцев 90%-ный концентрат органич. в-в, полученный методом флотации, подвергался многократному центрифугированию в р-рах NaCl различной конц-ии, в результате чего получено 5 фракций, отличающихся по уд. весу. Две из них (светлая составляющая с выходом 34,4% и темная составляющая с выходом 34,9%) подвергались подробному хим. анализу (элементарный состав, теплотворность, состав золы, полукоксование с определением карбоновых к-т и фенолов в смоле полукоксования и элементарного состава обесфеноленной смолы). Показано, что органич. в-ва прибалтийских сланцев можно разделить на 2 разновидности (возможно и больше), причем обе разновидности близки между собой по содержанию минер. части, однако значительно отличаются друг от друга по глубине окраски, содержанию C, H, O и особенно Cl, по выходам кислой и нейтр. частей смолы, рассчитанным на органич. в-ва, по теплотворности и другим показателям. Б. Э.

20187. К химии коронена. Бёнте (Beitrag zur Chemie des Coronens. Boente L.), Brennstoff-Chemie, 1955, 36, № 13/14, 210—214 (нем.)

Коронен (I) найден в тяжелом масле гидрирования каменных углей, причем наибольшим содержанием его (1—2%) отличается фракция, составляющая около 15% от веса масла. Описана методика выделения I из тяжелого масла: вакуумная разгонка при т-ре >400°, гидроочистка, возгонка под вакуумом либо перекристаллизация из ксилола или *о*-дихлорбензола. Свойства I: т. пл. 432°, т. кип. 525°, теплота образования 0,058 *Ккал/г*, незначительная растворимость, склонность к дегидрированию. В отличие от более линейных ароматич. структур, напр. антрацена, имеющих более трех соседних CH-групп, I характеризуется трудной расщепляемостью; он легко адсорбируется на поверхности катализаторов гидрирования, быстро снижая их активность. При гидрировании I на V_0S_2-катализаторе при 270° и давл. 300—600 *ат* образуется только пергидрокоронен ($C_{24}H_{36}$ с т. пл. 370°, т. кип. 430°); при гидрировании I на Ni-катализаторе образуются частично гидрированные производные I. Приведены предположительные схемы образования I при гидрировании углей. В качестве примеси I выделен динафтокоронен. Путем конденсаций с $AlCl_3$ из I получены высокомолекулярные соединения с двойной против I величиной молекулы, имеющие т.пл. 600° и обугливающиеся при повышении т-ры выше точки плавления. Из более высококипящих масел удалось получить еще более высокомолекулярные соединения с четырехкратной величиной молекул по сравнению с I. Высказывается предположение, что в каменных углях находятся молекулы I, связанные между собой O- или S-мостиками. В. К.

20188 Сжигание высококалорийного газа как метод одновременного получения водяного пара, технологического азота и углекислого газа. Казариновский Я. С., Овчаренко Б. Г., Деревянко И. Г., Торбан Б. С., Тр. Н.-и. и проектного ин-та азотной пром-сти, 1954, № 4, 116—126

Возможность использования продуктов сжигания богатого газа для произ-ва технологич азота определяется миним. содержанием в них CH_4 и особенно CO и O_2, поскольку последние являются ядами для катализатора. Приведенные термодинамич. расчеты показали возможность колич. превращения CH_4, C_2H_4, CO и H_2 в CO_2 и H_2O при сжигании богатого газа с адиабатич. т-рой горения 1890°. при теоретически необходимом кол-ве воздуха. т. е. при $\alpha=1{,}00$. Опыты высокотемпературного горения газо-воздушной смеси проводились на спец. установке производительностью 5 *м*^{3}*/час* по богатому газу. Скорость выхода газа из сопла инжекционной горелки составляла 30 *м/сек*. Печь представляла собой трубу конусовидного сечения с диаметром средней расширенной части 100 *мм*, на концах 50 *мм* и высотой 920 *мм*. Объем топочного пространства 0,005 *м*^{3}, а объем реакционной зоны 0,00185 *м*^{3}. В процессе сжигания богатого газа с $\alpha=1{,}00$ т-ра раскаленной кладки достигала 1530°, а тепловое напряжение в пределах реакционной зоны составляло $13{,}5\cdot10^6$ *ккал/м*^{3}*час*. Расчетные теплопотери —21,6%. Остаточное содержание CO, O_2 и CH_4 в продуктах р-ции составляло

235‰ CO, 167‰ O_2 и 388‰ CH_4; поэтому конечный газ, после выделения CO_2 и H_2O, может быть использован как технологич. азот для синтеза NH_3. Рациональная организация процесса горения позволит при сжигании 1000 $м^3$ богатого газа одновременно получать 8 *т* водяного пара давл. 12 *ат*, 6260 $м^3$ технологич. азота и 848 $м^3$ CO_2. М. З.

20189. Содержание в исправном состоянии трубчаток для непрерывной перегонки дегтя. Гродонь, Гросман, Калиновский (Utrzymanie sprawności rur pieca do ciągłej destylacji smoły. Grodoń A., Grossman A., Kalinowski B.), Przem. chem., 1955, **11**, № 4, 205—206 (польск.)

Чтобы избежать забивки трубчаток для непрерывной перегонки дегтя, необходимо улучшить отстаивание последнего от частиц углерода, причем партии дегтя с повышенным содержанием свободного углерода должны перерабатываться отдельно от нормальных партий. Для очистки «заросших» трубчаток наиболее эффективен следующий метод: через радиационную часть трубчатки, нагретую до 600°, пропускают пар с давл. 5—6 *ати*, одновременно конвекционную часть трубчатки предохраняют от перегревания пропусканием через нее пара с давл. 1 *ати*, через час с отходящим паром появляются куски кокса. Когда кол-во отпаренного кокса значительно уменьшится, т-ру понижают до 400—500° и пропускают воздух под давл. 3—4 *ати* (подачу воздуха регулируют, добиваясь, чтобы дымовые газы были серого цвета), а затем попеременно дают пар на 5 мин. и воздух на 2 мин.; общая продолжительность очистки 6 час. Л. П.

20190. Превращение низших бензольных углеводородов в алкильные производные действием газов с различной концентрацией этиленовых углеводородов. Белле, Сальвадори (Sur la transformation des benzols légers en dérivés alkyles au moyen de gaz ethyléniques plus ou moins dilués. Etude en laboratoire des conditions expérimentales permettant d'obtenir les rendements les plus élevés et transposition sur le plan semi industriel des résultats obtenus. Bellet E., Salvadori A.), Ind. chim. belge, 1955, **20**, № 6, 646—658 (франц.; резюме флам., англ., нем.)

Обогащенный коксовый газ, содержащий 10—15% этилена, и нефтяной пропан-бутановый газ с 25—40% пропилена и бутилена использованы для осуществления р-ции алкилирования смеси низших бензольных углеводородов в присутствии $AlCl_3$ в качестве катализатора. Показано, что для сохранения активности катализатора необходимо применять сухие исходные в-ва; кол-во $AlCl_3$ для сравнительно чистой бензольной смеси, слегка загрязненной S-соединениями, должно составлять 3—4 вес. % от сырья; для бензольной смеси, богатой S-соединениями, требуется 10—12% $AlCl_3$: наиболее благоприятная т-ра р-ции 60—70° достигается самопроизвольно, если газ богат этиленовыми соединениями, в противном случае, напр. в случае коксового газа, необходимо нагревание; кол-во бензола в реакционной смеси гораздо быстрее снижается вначале р-ции, чем в конце ее, а процент образующегося моноалкильного производного сначала быстро повышается, а затем, пройдя через максимум, резко уменьшается. Отсюда возникает необходимость многократного повторения цикла и связанное с этим увлечение бензола с инертным газом. Предложен более рациональный способ, по которому сначала производят алкилирование до полного превращения бензольных углеводородов, причем степень увлечения бензола инертным газом сильно уменьшается. Образуется смесь из 6% бензола, 10% моно-, 25% ди-, 52% три- и 7% тетраалкилпроизводных, которую подвергают трансалкилированию, заключающемуся в нагревании смеси с обратным холодильником после добавления к ней 4—5 объемов бензола и 10% катализатора; при этом получают только монопроизводное с выходом 90% от исходного бензола. При осуществлении р-ции на полупроизводственной установке инертный газ, содержащий 1,5% воды, проходя через горячий бензол (60—80°), увлекал до 25% его и вызывал в начале обработки избыточное выделение газообразного HCl. Для устранения этого явления бензол заменяют моноизопропилбензолом, с которым пропилен, содержащийся в промышленном пропановом газе, реагирует практически количественно, давая три- и тетраизопропилбензолы; полученная смесь трансалкилируется с добавлением избытка бензола, давая смесь производных с превалирующим содержанием моно- над полиалкилпроизводными. Получаемые продукты не токсичны, они являются превосходными р-рителями для масел и жиров, а также применяются для других целей. О. С.

20191. Образование олефинов и бензола в коксовых печах. Эверс (Olefin- und Benzolbildung im Koksofen. Ewers Josef), Brennstoff-Chemie, 1955, **36**, № 3, 33—37 (нем.)

При применявшемся до последнего времени способе коксования угля в смеси с нефтяными маслами не достигалось выхода оптимальных кол-в летучих продуктов из добавляемых масел. Значительно лучшие результаты получены при впрыскивании минер. масел в подсводовое пространство печи, причем оказалось возможным регулировать процесс в сторону большего выхода олефинов (О) или ароматич. соединения (АС), что зависит от т-ры р-ции и времени пребывания (ВП) в печи реагирующих в-в. В условиях данной т-ры О получаются при более коротком ВП, АС — при более длительном ВП. Исследование превращений парафинов в О или АС при термич. крекинге в коксовой печи показало, что оптимальное образование О имеет место при низких т-рах и среднем ВП реагирующих газов в реакционном пространстве, либо при высоких т-рах и более коротком ВП. Для образования оптимальных кол-в АС необходимы высокие т-ры и среднее ВП или же еще более высокие т-ры и соответственно более короткое ВП. На опытно-производственной установке, включающей 3 печи, определялись выходы летучих продуктов коксования и продуктов крекинга масел; последнее подавалось через разбрызгивающую форсунку под давл. 2 *ат* в загрузочные люки. Характеристики двух партий масла, соответственно: т-ра выкипания 237—400 (83%) и 209—423 (83%); плотность 0,953 и 0,959; вязкость по Энглеру при 30°—57,0 и 201,1; средний мол. в. 415 и 485; C 84,30% и 83,93%; H 11,4% и 11,35%; H/C 0,1330 и 0,1351. Конечный газ, содержащий максим. кол-во А, характеризовался теплотворностью 5200—5600 *ккал/нм*^{3}. Кол-во полученной А зависит от кол-ва, подаваемого на крекинг масла, а с увеличением кол-ва подаваемого масла ВП газов в реакционном пространстве уменьшается и наблюдается сдвиг в сторону образования О. Чтобы вести процесс с максим. выходом А, нужно дозировать подачу масла так, чтобы конечный газ имел теплотворность в указанных выше пределах. В зависимости от места подачи масла максим. содержание А в конечном газе достигается при расходе его в пределах 20—30 *л/час* при 700—720° или 110—200 *л/час* при 840—860°. Приведен расчет оптимального ВП газа в подсводовом пространстве при получении газа с максим. содержанием А: $VZ = R \cdot 3600 \cdot T_0/V_0T_1$, где VZ — оптимальное ВП в сек.; R — объем реакционного пространства в $м^3$; V_0 — газовый объем полученных продуктов р-ции в $м^3$/час при нормальных условиях; T_0 273,16° K; T_1 т-ра в печи °K. Выход продуктов на 100 *кг* масла: газа 40 *кг* (75 $м^3$); C_6H_6 10,3 *кг* продуктов, кипящих >180—10,4 *кг*; смолы 25 *кг*; потери составляют 14,3 *кг*. Г. С.

20192. К вопросу идентификации фенолов первичного дегтя углей. Халтурин А. И., Изв. АН КазССР, сер. хим., 1955, № 8, 154—165 (резюме казах.)

С целью выделения и идентификации фенолов (Ф) первичный каменноугольный деготь разогнан на фракции: н. к. — 220° (бензиновая) и 220—270° (керосиновая). Фракции (по 50 *г*) обработаны щелочью, феноляты промыты бзл. и эфиром, разложены H_2SO_4, после чего Ф извлечены эфиром и действием H_2SO_4 переведены в сульфокислоты Ф. Путем разложения сульфокислот перегретым паром при постепенном повышении т-ры до 140° из каждой фракции отогнано по 7 фракций Ф, которые извлечены эфиром. Ф переведены в арилгликолевые к-ты действием хлоруксусной к-ты в присутствии NaOH. После очистки арилгликолевых к-т многократной перекристаллизацией из бзн., петрол. эфира и смеси петрол. эфира и спирта определены их т-ры плавления и путем сопоставления найденных величин с имеющимися данными установлено наличие в дегте следующих Ф: фенола, *о*-, *м*, и *п*-крезолов, 1,3,4-, 1,3,5- и 1,4,2-ксиленолов, *п*-этилфенола и метилэтилфенола (симметричного). Кол-во идентифицированных Ф составляет 38,15% от суммы Ф обеих фракций и 5% от веса дегтя. И. Б.

20193. Полукоксование торфов и бурых углей в свете химического исследования процесса. Кучинский, Анджеяк (Proces wytlewania paliw młodszych w świetle analizy chemicznej. Kuczyński: Wieńczesław, Andrzejak Antoni), Roczn. chem., 1954, 28, № 4, 643—655 (польск.; резюме англ.)

Исследовался процесс полукоксования 2 видов торфа и 2 видов бурых углей в реторте Фишера — Шрадера с одновременным хим. анализом этих топлив и продуктов полукоксования; перед перегонкой образцы брикетировались под давл. 1200, 2000 и 3000 *кГ/см*². Показано, что величина давления при брикетировании не сказалась на выходах продуктов полукоксования, которые составили (в пересчете на сухое в-во в вес. %) для торфов: смолы 9,9—16, полукокса 44—52; для бурых углей: смолы 7,5—10,1, полукокса ∼ 60. Установлена зависимость выхода продуктов перегонки и их качества от хим. природы топлива; сделана попытка выразить эту зависимость по графико-статистич. методу, пользуясь найденными при элементарном анализе соотношениями величин H/C к O/C (метод ван-Кревелена). Сорбционная способность полученных полукоксов по отношению к парам C_6H_6 и H_2O найдена небольшой, но, в общем, по отношению к H_2O она выше, чем к C_6H_6. Сделаны практич. выводы о возможности оценки режима полукоксования и выхода получаемых продуктов по данным хим. исследования исходного топлива. К. З.

20194. Получение пирокатехина из смолы полукоксования. Вильямс (The recovery of catechol from low-temperature tar. Williams A. Fowler), Chemistry and Industry, 1955, № 6, 148 (англ.)

Описание нового способа получения пирокатехина из смолы полукоксования в кол-ве, равном тому, которое получается из подсмольной воды при обработке бензольного р-ра неперегнанной смолы насыщ. р-ром бикарбоната Na. Полученные обычным путем неочищ. (сырые) к-ты (43 *г*) подвергались перегонке на колонке с 8 тарелками при давл. 5 *мм* рт. ст. Дистиллат, кипящий примерно, в пределах т-р 220—250°, из которого при комнатной т-ре выпадал твердый осадок, кристаллизовался из C_6H_9, в результате чего получено 13 *г* белых пластинчатых кристаллов. Последние были идентифицированы как пирокатехин путем определения т-ры плавления смеси, приготовления пикрата и рентгеноанализа. Г. Ш.

20195. Действие спиртовой щелочи на органическое вещество прибалтийских сланцев. Семенов С. С., Корнилова Ю. И. Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 3, 5—10

Изучалось взаимодействие органич. в-ва прибалтийских сланцев со спиртовой щелочью при ∼ 20° и т-ре кипения этанола. В качестве исходных материалов использовались 3 концентрата различной степени обогащенности органич. в-вами и 2 разновидности (светлая и темная), выделенные из наиболее обогащенного образца. Обработка концентратов производилась в ампулах, а кол-во щелочи, вступившей в р-цию, рассчитывалось по изменению титра. Установлено, что при действии спиртовой щелочи на органич. в-ва сланца, наряду с нейтр. продуктами, образуются небольшие кол-ва кислых продуктов; с повышением т-ры р-ция взаимодействия ускоряется, причем кол-во поглощаемой щелочи как калиевой, так и натриевой одинаково. Минер. часть сланца не принимает участия и не оказывает влияния на р-цию. Авторы предполагают, что органич. в-во сланца содержит кроме кислых функциональных групп, омыляемые группировки (эфирные, лактонные и ангидридные), обусловливающие образование солей. Б. Э.

20196. Опыт термического разложения органического вещества прибалтийских сланцев с предварительным воздействием химическими реагентами на его функциональные группировки. Семенов С. С., Гуревич Б. Е. Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 3, 22—26

Исследовалось влияние функциональных групп органич. в-ва сланцев на глубину и направление их превращений при термич. разложении. Полукоксованию в алюминиевой реторте в стандартных условиях подвергались: исходный концентрат (ИК) органич. в-ва, полученный флотацией; ИК, проацетилированный уксусным ангидридом в пиридине; ИК, обработанный 3%-ной спиртовой щелочью; ИК, обработанный спиртовой щелочью и дополнительно 5%-ной HCl; ИК, обработанный спиртовой щелочью, HCl и проацетилированный. Показано, что при ацетилировании OH-группы получается повышенное кол-во нейтр. жидких продуктов при одновременном значительном увеличении кол-ва гетероатомов в смоле; при этом снижается выход кислых продуктов, а число омыления нейтр. части повышается с 14 до 90. Раскрытие ангидридных и сложноэфирных функциональных групп приводит к уменьшению выхода нейтр. жидких и повышению выхода кислых продуктов. Замещение водорода в кислых функциональных группировках на K или Na приводит к резкому снижению содержания кислых в-в в смоле, а нейтр. часть, содержащая меньшее кол-во гетероатомов, остается в том же кол-ве. Выход газа и полукокса при этом резко возрастает. Б. Э.

20197. Углеводороды, асфальтены и силикагелевые смолы генераторного дегтя эстонских сланцев. Эдельштейн Н. Г., Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1954, 3, 109—119

Исследован состав генераторного дегтя эстонских сланцев. Нейтр. масло (М), полученное из фракции, выкипающей до 140° (очистка 10%-ными р-рами NaOH и H_2SO_4), после исчерпывающей гидрогенизации на Ni-катализаторе, при 100 *ат* и 230—240°, содержало 27,93% нафтенов и 72,07% парафинов; после исчерпывающего сульфирования М остаток содержал 16,7% нафтенов и 83,3% парафинов. В М., полученном из фракции, кипящей выше 140°, из которого удалялись асфальтены и смолы, после гидрогенизации при 260—280°, найдено 36,7% нафтенов, а в остатке после сульфирования — 17,8% нафтенов. При разгонке М на узкие фракции выделен ряд изомерных гидроароматич. углеводородов состава $C_n H_{2n}$, где n = 12, 13,15 и 16,

а также углеводород $C_{10}H_{20}$. Дегидрогенизация по Зелинскому фракций 210—213° и 246—249° ($n = 12$) и 255—258° ($n = 13$) приводит к ароматич. углеводородам, окислением которых для фракции 210—213° получена ортофталевая к-та, для двух других фракций — тримезиновая к-та; дегидрогенизаты фракций, кипящих выше 264° (нацело не дегидрируются), разделялись хроматографией на силикагеле, причем сделан вывод, что исходные фракции состояли из гидроароматич. углеводородов с боковыми цепями и углеводородов с 5- или 6-членными циклами, неспособными дегидрироваться. Показано, что сланцевый деготь содержит до 30% углеводородов непредельного характера, причем некоторая часть этих углеводородов представляет по своей структуре циклич. соединения; предельная часть нейтр. сланцевого масла, кипящего до 300°, состоит, в основном, из нафтеновых углеводородов. Сланцевый деготь характеризуется низким содержанием асфальтенов и высоким содержанием силикагелевых смол и фенолов. Асфальтены и смолы отличаются, главным образом, циклич. строением и содержат S и O, входящий в их состав в виде CO- и OH-групп. Т. А.

20198. Опыты по переработке каширского сланца в газогенераторе завода в г. Кохтла-Ярве. Синельников А. С., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 3, 209—218

Приводятся подробные технич. показатели работы цилиндрич. генератора с механизированным сухим золоудалением на каширском сланце. Узким местом его переработки является процесс догазовки сланцевого остатка, вследствие сравнительно небольшого выхода смолы (~8% на сухой сланец), повышенного содержания фиксированного углерода и легкоплавкости золы. Ввиду этого опытный генератор оказывается не вполне подходящим для переработки сланца. Б. Э.

20199. Изотермическое разложение прибалтийского горючего сланца. Аарна А. Я., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1954, серия А, № 57, 32—44

Исследовался механизм изотермич. разложения сланца при 300—440°, продолжительность отдельных опытов достигала 750 час. В реторту загружали 400 *г* сланца следующего состава (в %): влаги 0,86; золы 43,51; CO_2 минер. 12,24; колчедана 1,63; исправленной органич. массы 44,67. После термич. разложения получено: смол 29,8%, H_2O 3,1%, полукокса 60,6%, газа (плюс потери) 6,5%. Полученную смолу фракционировали на фракции до 200°, 200—350° и выше 350°. Установлено, что низкокипящие фракции сланцевой смолы образуются в результате первичного разложения органич. массы сланца при т-ре до 330°. Исследованием хим. состава фракций смолы показано, что с повышением т-ры увеличивается кол-во непредельных углеводородов за счет снижения кол-ва предельных. Термобитум (экстрагированный из твердого остатка термич. разложения кипящим C_6H_6) в зависимости от глубины разложения, изменяется до достижения стабильной формы с мол. в. 400—500. По предложенной схеме механизма термич. разложения керогена, в 1-ой стадии процесса он теряет свои периферийные гетерогруппы и переходит в термобитум. Дальнейшее разложение первичного битума приводит к образованию низкокипящих фракций смолы и вторичного битума, который, в свою очередь, разлагается на кокс, смолу и газ. Смола подвергается крекингу только при т-ре выше 400°. П. Ш.

20200. К вопросу получения битумов из торфа. Котковский А. П., Карасик Н. Ц., Изв. АН БССР, 1954, № 2, 85—89

В БССР имеется ряд торфяников верхового типа высокой степени разложения, могущих служить ценным сырьем для получения битумов (Б). Содержание последних в торфах достигает 20—26%. Наибольший выход Б получен при экстрагировании торфа спиртобензолом; т-ра плавления спиртобензольного Б достигает 80°. Из торфа можно получить высокоплавкие Б с большим содержанием смол, Б с низкой т-рой плавления и небольшим содержанием смол, а также обессмоленные Б. Получаемые при экстрагировании торфа органич. р-рителями Б при омылении могут быть использованы в качестве эмульгаторов, а при очистке — в качестве светлых сортов воска. Г. С.

20201. Деструктивное гидрирование асфальта. Сюч, Аккерман (Aszfaltok ledontò hidrogénezése. Szücs Miklós, Ackerman László), Magyar kém. folyóirat, 1954, 60, № 6, 169—175 (венг.; резюме англ.)

В результате опытов по деструктивному гидрированию (гидрогенолизу) венгерского продутого асфальта (т. размяг. 60/70°, содержание мягкого асфальта 39,8%, твердого асфальта 24,1%, растворимые в C_6H_6 (I) в-ва отсутствуют) установлено, что при начальном давл. H_2 100 *атм* кол-во мягкого асфальта, подвергшегося деструкции, растет с повышением т-ры, причем параллельно растет кол-во полимеризата, не растворимого в I; определение содержания мягкого асфальта производилось путем центрифугирования, дающего аналогичные результаты с методом фильтрации, но более удобного в работе, так как отфуговать I можно непосредственно после осаждения, а фильтровать только через 5—6 час. после него. Без катализатора деструкция асфальтовых в-в начинается при т-рах > 400° и лишь незначительно интенсифицируется при т-рах >430°, но при этом образуются преимущественно не растворимые в I в-ва; деструкция проходит на 90% с образованием 40% в-в, растворимых в I. Процесс деструкции с катализаторами идет при более низких т-рах с образованием меньшего кол-ва не растворимых в I в-в. Наиболее эффективным катализатором (как деструкции, так и гидрирования) оказался J_2. Так при 400° с J_2 при деструкции асфальта на 84% растворимых в I в-в получилось 80%, при 450° деструкция проходит на 95%, растворимых в I в-в образуется 75%. Fe_2O_3 обладает хорошими каталитич. свойствами, а окиси Mo и W обладают посредственной активностью по гидрированию. Комбинированные катализаторы Sn—NH_4Cl и SnC_2O_4—NH_4Cl примерно одинаковы по эффекту деструктивного гидрирования, но последний дает более высокий выход растворимых в I в-в (при 450° соответственно 50 и 70%), что объясняется большей дисперсностью SnC_2O_4 по сравнению с порошкообразным Sn. Расход H_2 пропорционален кол-ву образовавшихся перегоняющихся масел, но не скорости деструкции асфальта, наибольший расход H_2 составил 450 *л* на 1 *кг* исходного продутого асфальта. Л. П.

20202. К вопросу определения скорости горения углерода. Суханов А. М., Сб. науч. тр. Ташк. ин-та инженеров ж.-д. транспорта, 1954, вып. 4, 47—63

Излагаются результаты работы, являющейся продолжением исследований автора (Суханов. Гайнутдинов, Тр. ТЭМИИТ 1948, XIII). Исследуется вопрос о горении углерода в диффузионной области при сравнительно низкой т-ре, когда можно практически пренебречь образованием CO. На основании опытов с пластинками и кубиками из древесного угля при 800° автором предложены расчетные ф-лы для определения реакционной поверхности F и коэфф. газообмена р-ции получения CO_2 — α_2 при горении в слое, необходимые для определения объема кислорода, прореагировавшего с углеродом. $F = (1 - m) f + \xi m f \,[n - 2 + (N_n/N_1)] + 0{,}04 F_\delta$, где m — порозность слоя, f — площадь слоя (площадь колосниковой решетки), F_δ — боковая поверхность всех частиц, составляющих слой,

ξ — коэфф., учитывающий закрытие просветов частицами, лежащими в следующем слое, n — число слоев, N_n и N_1 — число частиц последнего и любого другого слоя, соответственно, [$\alpha_2 = 0{,}01045u^{0,416}/d_э^{0,584}$ *м³/м²·час.* % — для одного ряда частиц, $\alpha_2 = 0{,}01328u^{0,416}/d_э^{0,584}$ *м³/м²·час.* % — для слоя в несколько рядов, где $d_э$ — эквивалентный диаметр в *м*, u — скорость газа в проходном сечении в *м/сек.* Дано упрощение ф-лы для большой площади колосниковой решетки и малой высоты слоя топлива и указаны пути для определения коэфф. объемного газообмена при других т-рах и с учетом образования CO. А. Г.

20203. Горение порошковых слоев в спокойном воздухе. Коэн, Лафт (Combustion of bust layers in still air. Cohen L., Luft N. W.), Fuel, 1955, 34, № 2, 154—163 (англ.)

Опыты сжигания угольной пыли, опилок, ликоподия, порошков Mg, S, пирита и др. проводились на слоях длиной 15 *см*, шириной 3 *см* и толщиной 2,5,10 и 20 *мм*. Авторы различают 3 основных вида горения: тление, пламенное горение летучих продуктов разложения в-в и горение, сопровождаемое плавлением в-в; для каждого в-ва характерен один из указанных видов горения. Приведены т-ры и скорости горения в порошковых слоях, причем указывается, что они значительно ниже т-р и скоростей горения тех же в-в в виде пыли, взвешенной в воздухе. Дано теоретич. обобщение процесса тления в слое порошков в виде приближенных ур-ний зависимости скорости и т-ры горения слоя от размеров частиц, пористости слоя, молярного объема и других физ.-хим. свойств в-ва. М. З.

20204. Исследование угля в Англии. Томсон (Coal research in Britain. Thomson A. G.), Canad. Chem. Process, 1955, 39, № 8, 78—79 (англ.)

В работах исследовательской станции в Лезерхиде по исследованию растворимой части угля производилось растворение 12,3% витрена одного из низкосортных английских углей в этилендиамине, с удалением нерастворившегося твердого остатка. Предварительно образец экстрагировался четырьмя р-рителями в след. последовательности: бензол, этиловый спирт, бутанон, метилциклогексан. Полученные 5 фракций разделялись хроматографич. методом в колонках с частично активированным алюминием, а затем с бентонитом. Хим. состав определялся с помощью УФ- и ИК-спектроскопий и хим. анализа; работа проводилась в атмосфере азота, чтобы свести к минимуму возможность окисления. На основе этих исследований разработан способ фторирования углей при 350°. Один из лучших вариантов этого способа дает: тяжелое масло в кол-ве 30 вес. % от угля, 15% бесцветной подвижной жидкости и 25% легкоплавких твердых продуктов. М. З.

20205 Д. Влияние давления на полукоксование твердого топлива. Шафир Г. С. Автореф. дисс. канд. техн. н. АН СССР. Ин-т горючих ископаемых, М., 1955

20206 Д. Исследование фенолов сланцевой смолы. Раудсепп Х. Т. Автореф. дисс. докт. хим. н. ЛГУ, Л., 1955

20207 П. Усовершенствование метода и аппаратуры для коксования битуминозных материалов, жидких при высокой температуре (Perfectionnements apportés aux procédés et dispositifs pour cokéfier des matières bitumineuses, liquides á haute temperature) [Rutgerswerke A.-G.]. Франц. пат. 1044701, 20.11.53 [Chaleur et ind., 1954, 35, № 350, 88 d (франц.)]

Предложен метод коксования каменноугольного пека, лигнита или нефтяных остатков. Коксование проводится в 2 фазы: 1) обрабатываемый материал нагревается при т-ре выше его точки плавления до получения вязкой массы. Часть летучих освобождается в течение этой операции, осуществляемой в верхней части аппарата, в поясе, нагретом до 300—500° при помощи нагревательной рубашки; 2) ставший жидким пек стекает сверху в нижнюю часть аппарата в виде струек или тонкой пленки и при высокой т-ре превращается в кокс. Камера коксования сама по себе состоит из 3-х зон: горячей зоны, в которую поступает жидкий пек, нагретый внешней рубашкой до 1000°; зоны, где образовавшийся кокс прокаливается и куда инжектируется воздух для обеспечения неполного сгорания, при котором горячие газы направляются к отопительным рубашкам двух указанных камер; наконец, имеется воронка, собирающая оставшийся кокс, выводимый шнеком. В 1-й фазе процесса, называемой «разделительной», сырье может окисляться, полимеризоваться или подвергаться любому другому методу обработки, обеспечивающему первичное выделение газа из перерабатываемого материала и доводящему последний до необходимого состояния вязкой массы. Н. К.

20208 П. Коксование углеродистых топлив. Рекс (Coking of carbonaceous fuels. Rex Walter A.) [Standard Oli Development Co.]. Канад. пат. 507838, 30.11.54

Процесс получения летучих продуктов из коксующихся топлив, подвергаемых действию определенной т-ры, включает пропуск коксуемого материала снизу вверх через удлиненный узкий проход в контакте с турбулизованной массой мелкораздробленных частиц, псевдоожиженных пропускаемым в течение 0,5—15 сек. снизу вверх газом и нагретых независимо от коксуемого материала до т-ры коксования. Этого времени достаточно для коксования сырья до образования летучих продуктов и кокса, но недостаточно для крекинга летучих продуктов коксования. Скорость пропуска газа регулируется в пределах 0,6—9,0 *м/сек*, чтобы поддерживать высокую турбулентность массы во всем поперечном сечении упомянутого выше прохода и подавать сырье и массу твердых частиц через весь проход, не допуская их смешения в направлении, обратном движению. Псевдоожиженные твердые частицы вместе с летучими продуктами перегонки выгружаются в изолированную зону, откуда выпускаются летучие продукты и мелкий кокс, направляемый в зону сжигания, где он нагревается, по крайней мере, до т-ры коксования, после чего пропускается из зоны сжигания в упомянутый проход со скоростью, достаточной, чтобы использовать часть тепла коксования, требующуюся в этом проходе. По другим вариантам патента от кокса перед поступлением в зону сжигания отгоняются сопровождающие его летучие продукты коксования; коксуемый материал может находиться при т-ре коксования в жидком состоянии, а псевдоожиженная масса включать мелкораздробленные инородные твердые материалы; в изолированной зоне может поддерживаться т-ра, аналогичная т-ре коксования. Г. Ш.

20209 П. Метод получения тионафталина из каменноугольной смолы. Крубер (Verfahren zur Gewinnung von Thionaphthen aus Steinkohlenteer. Kruber Otto) [Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.]. Пат. ФРГ 901177, 7.01.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 16, 3571 (нем.)]

Технический нафталин (ТН), выделяющийся, напр., при горячем фильтровании центрифугируемых в-в, содержащих ТН, экстрагируется р-рителем (ксилолом). После отделения выкристаллизовавшегося ТН тионафтены концентрируются и очищаются фракционированием. Н. К.

20210 П. Способ получения чистого хинолина из каменноугольной смолы. Крубер (Verfahren zur Gewinnung von reinem Chinolin aus Steinkohlenteer. Kruber Otto) [Ges. für Teerverwertung m. b. H.]. Пат. ФРГ 910166, 29.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 6, 1378 (нем)].

Получение чистого хинолина из каменноугольной смолы заключается в том, что содержащая хинолин исходная фракция сырой смолы, особенно очень узкая фракция, полученная путем фракционирования в высокоэффективной колонке, нагревается при перемешивании с сильными щелочами, напр. с конц. р-ром едкой щелочи, расплавленной едкой щелочью или металлич. Na и затем перегоняется при пониженном давлении. Пример: нагревают смесь в течение 2 час. при помешивании с 20%-ным NaOH при 70—90°. И. Ш.

20211 П. Полукоксование углеродсодержащих материалов. Штейншлегер (Verfahren zur Tieftemperaturverkokung kohlenstoffhaltiger Materialien. Steinschläger Michael), [Alfred William Newbery, Tongdean Letchworth.]. Пат. ФРГ 887640, 24.08.55 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 7, 1632 (нем.)]

Предложен процесс полукоксования в ряде горизонтальных камер с нижним обогревом, расположенных по вертикали одна под другой. Дымовые газы выпускаются в атмосферу через огнеупорные или металлич. трубы. Т-ра выделяющихся газов полукоксования или паров поддерживается в газоотводе на уровне, превышающем точку конденсации или осаждения компонентов смеси, но ниже т-ры, при которой наступает значительное разложение (минимально 400°). А. Б.

20212 П. Получение котельного топлива (Verfahren zur Herstellung eines Heizöls) [Verkaufsvereinigung für Teererzeugnisse A.-G.]. Пат. ФРГ 915016, 15.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 125, № 8, 1885 (нем.)]

Предлагается получать котельное топливо путем добавления конденсата, получаемого при коксовании пека, к топливу, в частности, каменноугольного масла (антраценового масла), в соотношении, пригодном для обычной топочной системы. Б. Э.

20213 П. Подогрев сланца при сухой перегонке. Барр, Рекс (Preheating of oil-shale. Barr Frank T., Rex Walter A.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2680091, 1.06.54

Предложен метод подогрева сланца (С) при сухой перегонке его в плотном псевдоожиженном слое. Измельченный С с частицами размером 1,5—4 *см* поступает при т-ре, близкой к т-ре окружающей среды, на верх вертикальной подогревающей колонны, имеющей отношение высоты к диаметру не менее 3 : 1. В нижнюю часть колонны вводится горячая сланцевая мелочь (М), оставшаяся после перегонки, в таком кол-ве, чтобы т-ра внизу колонны составляла 360—430°. Разница в размере частиц сырого С и М позволяет обеспечить противоточное движение их по колонне путем пропуска газа в направлении снизу вверх с линейной скоростью 0,15—0,9 *м/сек*; при этом крупные частицы С осаждаются вниз, а М увлекается газом на верх колонны. Псевдоожиженная в газе суспензия М удаляется сверху колонны с т-рой 40—95°. Подогретый С выводится из нижней части колонны с такой скоростью и при такой т-ре, чтобы избежать значительного разложения, и поступает в зону сухой перегонки, где из него с помощью горячего газа, проходящего через слой снизу вверх, при 455—540° практически полностью отгоняется сланцевое масло. Зона сухой перегонки имеет сверху расширенную часть, где в виде плотного псевдоожиженного слоя концентрируется М, которая после выделения возвращается в нижнюю часть подогревающей колонны. Пары отогнанного продукта удаляются из зоны сухой перегонки сверху. Приводится схема установки. Н. К.

20214 П. Сухая перегонка твердых топлив (Degasification of solid fuels) [Maatschappij voor Kolenbewerking Stamicarbon N. V.]. Англ. пат. 716157, 29.09.54 [Monthly Bull. Brit. Coal Utilis. Res. Assoc., 1955, 19, № 1, 15 (англ.)]

При проведении непрерывного процесса сухой перегонки в псевдоожиженном состоянии уголь инжектируется в нижнюю часть реактора вместе с O_2-содержащим газом для сжигания части угля и поддержания т-ры процесса на уровне ~ 700°. Такое комбинированное использование газа в качестве переносчика, псевдоожижающего агента и горючего практически не влияет на выходы H_2, CH_4 и других углеводородов. Г. М.

20215 П. Способ подземной газификации, при котором отключение прилегающих слоев от газифицируемых осуществляется замораживанием граничных районов. Юнгстрём (Sätt att vid förgasning in situ avskärma vissa omraden fran omgivningen genom nedfrysnring av gränsomradet. Ljungström F.) [Svenska Skifferolje AB.] Швед. пат. 146823, 7.09.54

Предлагается способ подземной газификации битуминозных пород с помощью нагрева, при котором прилегающие слои, которые могут нагреваться, отключаются от газифицируемых путем замораживания до т-ры замерзания H_2O пласта, с образованием плотного барьера, благодаря которому сообщение между окружающим районом и районом газификации отсутствует. С. Г.

20216 П. Способ газификации пылевидных или мелкозернистых топлив во взвешенном состоянии. Тотцек (Verfahren zur Vergasung von staubförmigen der feinkörnigen Brennstoffen in der Schwebe. Totzek Friedrich) [Heinrich Koppers Gesellschaft mit beschränkter Haftung]. Пат. ФРГ 899542, 14.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 24, 5434 (нем.)]

Способ газификации пылевидного или мелкозернистого топлива во взвешенном состоянии с помощью O_2 и водяного пара отличается тем, что к образующемуся газу непрерывно добавляют (для устранения опасности взрыва при прекращении подачи сырья) холодный горючий газ. В. К.

20217 П. Способ приготовления активированного угля из каменных углей. Ютнер, Ланге (Verfahren zur Herstellung von reaktionsfähiger Kohle aus Steinkohle. Jüttner Bernhard, Lange Willfried) [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.], Пат. ФРГ 909453, 22.04.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 44, 10141—10142 (нем.)]

Каменный уголь в тонкоизмельченном состоянии окисляется O_2-содержащими или какими-либо окисляющими газами при умеренно повышенной т-ре, так что кол-во O_2 в окисленном угле составляет 10—30%. Окисленный продукт вслед за этим продувается потоком инертного газа. Окисление и продувку можно производить попеременно несколько раз, причем т-ры при последующих окислениях каждый раз повышают. Полученные конечные продукты имеют низкую т-ру воспламенения и могут применяться в качестве угля для адсорбции. Г. С.

20218 П. Способ очистки коксового газа. Энгель (Varfahren zur Reinigung von Koksofengas. Engel Erich) [Harpener Bergbau-A.-G.], Пат. ФРГ 873730, 16.04.53 [Chem. Zbl., 1954, 135, № 10, 2308 (нем.)]

Очистку коксового газа, транспортируемого под повышенным давлением на дальние расстояния, предлагается производить с помощью следующих последо-

вательных операций: очистка от NH_3 при низком давлении; компримирование; охлаждение до 20—25° для частичного выделения углеводородов, в частности нафталина; очистка от S после небольшого нагревания и увлажнения; охлаждение до —20, —50° для выделения остаточного C_6H_6 и нафталина. В. К.

См. также: 19074, 20148

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

20219. Соли ароматических сульфокислот (ДС) в применении к добыче нефти. Гейман М. А., Ларин А. Я., Шнеерсон В. Б., Фридман Р. А. Тр. ин-та нефти АН СССР, 1955, **6**, 159—184

Изучены условия сульфирования керосина (К) для получения поверхностноактивных в-в типа ДС (советский детергент), представляющий собою соли ароматич. сульфокислот, используемых для отмывки нефти из породы. Установлено, что ступенчатая обработка KH_2SO_4 обеспечивает почти исчерпывающее сульфирование содержащихся в нем ароматич. соединений. При получении и изучении солей сульфокислот с различными катионами (получение ДС на тяжелом сураханском К) выходы ДС: Ca, Cu, K, NH_4 и Na в пересчете на свободные сульфонаты составляли 25—30%, Ba 18,4%, Ni 34,5%. Установлены выходы ДС: Ca, Na и NH_4 из узких фракций сураханского К и туймазинского газойля, а также из тяжелого туймазинского К с пределами кипения 254—335° и др. Исследованы для различных ДС поверхностное натяжение их водн. р-ров на границе с воздухом и нефтью, смачивание, флоккуляция, пенообразование и защитное действие. Показано, что ДС являются поверхностноактивными в-вами анионного типа и обладают одновременно моющими и смачивающими свойствами. Они хорошо растворяются в воде, легко адсорбируются на границе раздела нефть — водн. р-р или нефть — порода и снижают межфазное натяжение в несколько раз. ДС эффективны для целей кислотной обработки призабойной зоны нефтяных скважин, так как замедляют течение р-ции к-ты с карбонатами, увеличивают радиус действия к-ты в пласте, улучшают смачиваемость пород к-той, создают защитную пленку на металле, предохраняя его от коррозии HCl (к-той) и уменьшают кислотность добываемой нефти. ДС — хорошие ингибиторы против сероводородной и сернокислотной коррозии. Они могут служить эффективными добавками при вытеснении нефти из породы в процессе площадного заводнения нефтяных пластов, особенно морской водой и при воздушно-водяной закачке. Процент нефтеотдачи достигает при этом 85—90. Б. Э.

20220. Подсчет потерь нефтепродуктов от испарения. Алексеев Т. С., Нефт. х-во, 1955, № 4, 72—78

Предлагается методика подсчета потерь нефтепродуктов от испарения при малых и больших «дыханиях», выведенная из основ теории теплотехнич. расчетов бензохранилищ. Приводится пример подсчета потери бензина за одно малое «дыхание». Б. Э.

20221. Нефтехимическая промышленность США. Бейтман, Филд (Scope and growth of the petrochemicals industry. Bateman R. L., Field J. A.), Chem. and Engng, News, 1953, **31**, № 40, 4074—4049; Chem. Rundschau, 1954, **7**, № 6, 99—100 (англ.)

Данные о развитии нефтехим. пром-сти в США. Основные типы получаемых продуктов и их классификация. Общие данные о масштабах произ-ва различных хим. материалов и основные области их потребления. В 1952 г. нефтехим. пром-сть поставляла 21% всей хим. продукции, вырабатывавшейся в США, но по стоимости это составляло 50%; дальнейшее расширение ассортимента нефтехим. продуктов. И. А.

20222. Подземные хранилища сжиженных нефтяных газов. Фоссан (Subsurface storage facilities for L. P. G. Van Fassan N. E.), Oil a Gas J., 1953, **51**, № 51, 192, 194, 197, 198 (англ.)

Описано подземное хранилище обращенно-трапецоидальной формы с размерами: ширина 10,5 *м* в верхней части и 5,5 *м* в основании, высота 14,5 *м* и длина 45 *м*; хранилище рассчитано на 2250 *м*³ сжиженного газа (СГ). Закачка СГ производится спец. насосами в верхнюю часть хранилища под давл. ~40 *ат*; вытесняемый соляной р-р отводится в водохранилище. Потери СГ, составляющие при первичной закачке 5%, в дальнейшем снижаются до 2%. Приводятся результаты испытания подземного хранения пропана; потери при извлечении его из хранилища составляли 4%. Сообщается об оборудовании хранилища на ~19 000 *м*³ СГ, 15 000 *м*³ пропана и ~ 11 000 *м*³ бутана. Применение при закачке свежей воды вместо соляного р-ра увеличивает свободный объем хранилища на 15%. Н. К.

20223. Аддитивная функция у нормальных парафинов. Митра, Варшни (An additive function of normal paraffins. Mitra S. S., Varshni Y. P.), Pakistan J. Sci., 1954, **6**, № 3, Pakistan J. Scient Res., 106 (англ.)

В качестве новой аддитивной функции у *н*-парафинов предлагается величина $F = 100n / \lg(T^3_{Кр}/P^2_{Кр})$, где $T_{Кр}$ крит. т-ра в °К, $P_{Кр}$ — крит. давл. в *ат*, n — число атомов С в молекуле. Расхождение между опытными и вычисленными значениями F не превышает 1,5%, за исключением низкомолекулярных *н*-парафинов до C_5 включительно (что для *н*-парафинов следует считать обычным явлением). Подстановка значений $P_{Кр}$ и $T_{Кр}$ из ур ния Ван-дер-Ваальса в приведенное ур-ние дает выражение $n/\lg(18{,}96ab/R^3)$, также являющееся аддитивной величиной (R — газовая постоянная). В. Щ.

20224. Минимальные требования к специальным бензинам для рудничных ламп. Проект норм DIN 51634. Май 1955 (Spezialbenzine. Wetterlampenbenzine. Mindestanforderungen. Vorm-Entwurf. Mai 1955. DIN 51634), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 4, 251 (нем.)

Бензины для рудничных ламп представляют собой бензиновые фракции с выкипаемостью до 60° в пределах 5—95 об.%, с максим. величиной остатка от испарения 5 *мг*/100 *мл* и максим. числом сульфирования 20. Б. Э.

20225. Новый процесс коксования в псевдоожиженном состоянии для производства топлива из нефтяных остатков. Фостер (New «fluid coking» process boosts domestic fuel yields from residual oils. Foster Arch L.), Petrol. Engr, 1953, **25**, № 10, C38 (англ.)

Процесс коксования в псевдоожиженном состоянии предназначен для получения моторного топлива, кокса, газа и котельного топлива из тяжелых нефтяных остатков; он является дальнейшим развитием принципа работы в псевдоожиженном слое. Действующая установка производительностью 1580 *м*³ сырья в сутки дает бензина 395 *м*³, газойля 840 *м*³, кокса 490 *т*; в результате последующего каталитич. крекинга газойля получают бензина каталитич. крекинга 348 *м*³, циркулирующего остатка 71 *м*³, котельного топлива 237 *м*³. За время процесса сжигается в сутки 90 *т* кокса или соответствующее кол-во газа. Образую-

XUM

щийся в процессе кокс примерно на 20% сжигается в подогревателе, чтобы нагреть остальную массу циркулирующего кокса до требуемой т-ры. Горячая масса кокса в виде небольших гранул поступает в реактор, где контактируется в псевдоожиженном состоянии с сырьем при 510—575°. Строятся или проектируются установки описанного типа производительностью 475, 1580 и 3160 *м*³ сырья в сутки. М. Л.

20226. **Сырье для установок каталитического крекинга. Оден, Перри** (Feeds for catalytic cracking units. Oden E. Clarence, Perry Joseph J.), Petrol. Engr, 1954, **26**, № 8, C68—C70 (англ.).

Приведена качеств. характеристика сырья различного происхождения для установок каталитич. крекинга. Даны выходы продуктов р-ции при крекинге сырья 17 видов над синтетич. алюмосиликатным катализатором при 485°. М. Л.

20227. **Оборудование для установок каталитического крекинга в псевдоожиженном слое. Харанг** (Mechanical design for fluid catalytic cracking units. Harang R. A.), Petrol. Engr, 1953, **25**, № 13, C31—C32, C34, C36 (англ.)

Описание и схема процесса гидроформинга в псевдоожиженном слое. Схематически изображены некоторые детали устройства реактора и регенератора. Указаны размеры, условия работы и особенности конструкции отдельных аппаратов установки. М. Л.

20228. **Крекинг с катализатором в псевдоожиженном состоянии. Экхаус, Китли** (Fluid cat cracking. Eckhouse J. G., Keightly W. A.); Petrol. Engr, 1954, **26**, № 4, C-96, C-97, C-98, C-100 (англ.)

Приведено описание процесса и установки для крекинга с катализатором в псевдоожиженном состоянии, производительностью 790 *м*³ сырья в сутки. Сырьем для процесса служат лигроин, керосин, легкий и тяжелый газойли, парафиновые дистиллаты и др. Установка работает на алюмосиликатном катализаторе, расход которого составляет ~0,1% на сырье. Регенерация катализатора проводится под давлением выше атмосферного, что позволяет значительно уменьшить размеры регенератора и снизить потери катализатора. Для поддержания необходимой т-ры в реакторе соотношение между катализатором и сырьем должно быть 10 . 1 или выше. Дан тепловой баланс установки. Выходы продуктов крекинга газойля за проход (60% конверсии) и с рециркуляцией (75% конверсии), соответственно (в об.%): дебутанизированный бензин 45,0 и 53,0; циркулирующий остаток 40,0, и 25,0; бутилены 5,8 и 7,1; бутаны 8,7 и 9,4; пропилен 5,2 и 6,4; пропан 2,4 и 3,3. Октановые числа бензина, соответственно по моторному методу в чистом виде 81,8 и 81,8, а с 0,8 *мл* ТЭС/*л* 86,8 и 87,4; по исследованному методу в чистом виде 93,7 и 94,2, а с 0,8 *мл* ТЭС/*гл* 98,7 и 99,1. Длительность работы установки на потоке 400—500 суток. В настоящее время компания UOP имеет около 60 установок, подобных описанной, находящихся в эксплуатации или строящихся. Установки имеют производительность по сырью 220—5530 *м*³в сутки. М. Л.

20229. **Новые возможности использования нефтей асфальтового основания и их остатков. Варга** (Aszfaltos kőolajok és párlási maradékaik hasznosításának újabb lehetősége. Varga József), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1954, **5**, № 1—2, 167—182, hozzasz, 183—192 (венг.)

Асфальтовые в-ва и другие высокомолекулярные соединения надьлендьелской нефти более выгодно подвергать крекингу (с целью получения моторного топлива) в присутствии водорода (I), связанного в тетралине (II), чем вести гидрогенизацию под высоким давлением. В присутствии I из содержащихся в нефти асфальтовых в-в получилось кокса меньше, чем при гидрогенизации при 300 *ат*. Степень дегидрирования II в нафталин при 70 *ат* и 450° составляет ~70%, т. е. в этом процессе II может отдать значительное кол-во I. В данном случае нет необходимости в высоком давлении, повышающем растворимость I, так как гидрогенизация осуществляется за счет I, освободившегося в жидкой фазе под небольшим давлением. Т.Б.

20230. **Реакции ароматизации на платиновом катализаторе. Рабо** (Aromatizáló reakciók vizsgálata Pt-tartalmú katalizátorral. Rabó Gyula), Vegyipari kut. int. közl., 1954, **4**, 241—247 (венг.; резюме русс., нем.)

Разработан и проверен на модельных опытах метод ароматизации и дегидрирования бензиновых фракций и нафтеновых углеводородов на Pt-катализаторе. Изучалось поведение в процессе ароматизации *н*-гептана, метилциклогексана и толуола. Показано, что при ароматизации бензиновой фракции: 1) ароматизация парафиновых углеводородов достигает лишь незначительной степени полного их превращения, рассчитываемого теоретически; 2) при ароматизации парафиновых углеводородов выделяется углеводородных газов больше, чем при ароматизации нафтеновых углеводородов; 3) с повышением давления степень ароматизации парафиновых углеводородов резко понижается и при давлении > 70 *ат* приближается к нулю. Ароматизация нафтеновых углеводородов при различных давлениях и т-рах протекает с выходами, близкими к теоретическим. К. З.

20231. **Сера и серная кислота из нефти. Хиксон** (Sulphur and sulphuric acid from petroleum. Hixon F. E.), Chemistry and Industry, 1955, № 13, 332—340 (англ.)

Рассматриваются методы извлечения S-соединений из нефти и нефтяных фракций с последующим превращением их в S, а также способы рекуперации отработанной H_2SO_4, используемой при очистке нефтепродуктов. Большая часть S-компонентов нефти в процессе ее переработки превращается в H_2S, который затем извлекают из заводских газов. Для этой цели применяют в качестве абсорбента водн. р-ры аминов: 15%-ный р-р моно-, 20%-ный р-р ди- и 50%-ный р-р триэтаноламина; основной частью абсорбционной установки является колпачковая или насадочная колонна. В других процессах в качестве абсорбентов применяют водн. р-ры трикалийфосфата, Na-или K-солей альфа-аминокислот, фенолята Na и карбоната Na. Извлеченный H_2S окисляют кислородом над катализатором (активированный уголь, силикагель, окись алюминия, чаще боксит). Приводится схема установки производительности 40—50 *т* S в день, степень превращения H_2S 96—97%, степень чистоты получаемой S 99,9%. Рекуперация отработанной H_2SO_4, различной по вязкости, содержанию свободной к-ты, органич. в-в (ОВ) и воды, осуществляется путем сжигания, гидролиза и разложения. Кислые гудроны, богатые ОВ, сжигают, нередко разбавляя газойлем. Легкие гудроны, получаемые при обработке бензинов, керосинов, а также при алкилировании, подвергают гидролизу; при добавлении воды ОВ выделяются и сжигаются, а разб. H_2SO_4 используется для приготовления удобрений или концентрируется. Низкотемпературное разложение кислых гудронов осуществляется при 250—300° при этом H_2SO_4 превращается в SO_2, а ОВ в кокс и CO_2 (процесс Хемико и Монсанто). Высокотемпературное разложение ведется при 1100—1200°, причем ОВ сжигаются, а к-та разлагается на SO_2 и H_2O. Полученный SO_2 после соответствующей обработки превращается на контактной установке в SO_3, а затем в двух колоннах в 98%-ную к-ту и 20%-ный олеум. Г. М.

XUM

20232. Коксование нефтяных остатков. Чадуик (There' s profit in coking of synthetic residua. Chadwick John L.), Oil and Gas J. 1954, 52, № 46, 176, 178, 181 (англ.)

Рассматриваются варианты коксования смеси остатков термич. крекинга с прямогонными остатками. Вовлечение получающихся при крекинге остатков в состав сырья для коксования не снижает выхода бензина и газойля. Приводятся выходы и качество продуктов коксования. А. Ч.

20233. Возможность использования сжиженных газов в промышленности. Гофредо (Le possibilitá di utilizzazione dei gas liquidi nell'industria. Goffredo Lorenzo), Rivoluzione industr., 1953, 1, № 2, 51—52 (итал.)

20234. Концентрирование ацетилена диметилформамидом.— (La concentration de l'acétylène par la diméthylformamide.—), Ind. chim., 1954, 41, № 441, 105 (франц.)

Заметка о разработанном Говардом и Шох способе улавливания C_2H_2 из C_2H_2-содержащих газов, получаемых по методу Вульфа (содержание C_2H_2 до 10%), с помощью диметилформамида в качестве избирательного р-рителя. Получаемый при этом газ содержит >99% C_2H_2. К. З.

20235. Конверсия пропан-бутана с углекислотой. Хешп (Hidrogénés szintézisgáz előállítása szénhidrogénekb l. Propán-bután átalakitása széndioxiddal. Hesp Vilmos), Vegyipari kut. int. közl., 1954, 4, 233—241 (венг.; резюме русс., англ.)

Проведено исследование конверсии пропан-бутановых газовых смесей с CO_2. Показано, что такие смеси (30% пропана + 70% бутана) могут быть в присутствии катализатора успешно конвертированы в газ для синтеза, состав которого может варьировать при изменении условий процесса. CO_2 сам по себе и без катализатора препятствует развитию р-ций крекинга с образованием кокса. Найдено, что при ведении процесса с катализатором синтез-газ оптимального состава получается при 900°, об. скорости 200 *л* на 1 *л* катализатора в 1 час и отношении CO_2: пропан-бутан = =3,7. Сумма $CO+H_2$ в конечном газе составляет 96,2%, т. е. больше чем при конверсии CH_4 в аналогичных условиях. Активность катализатора (20% металлич. Ni на Al_2O_3 в качестве носителя) сохраняется продолжительное время. К. З.

20236. Использование рудничного газа. Минчин (The utilisation of methane gas from coal mines. Minchin L. T.), Coke and Gas, 1955, 17, № 188, 33—35 (англ.)

Рассмотрены пути промышленного использования метанистого газа, получаемого из каменноугольных шахт, применительно к условиям Англии, а также организационной централизации такого использования для получения максим. технич. эффекта. К. З.

20237. Испытание твердых углеводородов и аналогичных продуктов. Определение точки затвердевания вращающимся термометром. DIN 51556.— (Prüfung fester Kohlenwasserstoffe und verwandter Produkte. Bestimmung des Erstarrungspunktes am rotierenden Thermometer DIN 51556.—), Seifen-Ole-Fette-Wachse, 1954, 80, № 21, 569 (нем.)

Метод соответствует стандартным методам ASTM D 938—49 (США) и J. P. 76/44 (Англия) и состоит в определении т-ры, при которой расплавленная капля продукта теряет текучесть на вращающемся термометре, с точностью до 0,5°. Б. Э.

20238. Применение молекулярной перегонки к исследованию битумов. Баклагин А. И., Полякова Н. Н., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 6, 622—628

Описание усовершенствованной аппаратуры и разработанной методики молекулярной перегонки (МП), высококипящих нефтепродуктов. Исследования остатка от вакуум-разгонки кира грозненской нефти с помощью МП показали, что этот метод можно считать достаточно разработанным в применении к нефтяным остаткам и озокеритам и его можно рекомендовать в качестве нового способа углубленного исследования высокомолекулярных продуктов. При МП все масляные компоненты исследуемых нефтей почти полностью перегоняются из куба для МП. Б. Э.

20239. Стабильность окиси этилена. Вильсон (The stability of ethylene oxide. Wilson E. Milton), J. Amer. Rocket Soc., 1953, 23, № 6, 368—369 (англ.)

Проверялась стабильность окиси этилена в жестких условиях испытаний, при которых окись этилена подвергалась сжатию порядка 14 000 *Кг/см²/сек* с разбрызгиванием через тонкие форсуночные отверстия с острыми краями, и при высоком перепаде давления. В соответствии с имеющимися данными о том, что взрывы окиси этилена объясняются загрязнениями, являющимися катализаторами поликонденсации, проведены испытания с добавками загрязняющих в-в: CH_3COOH, NaOH, $FeCl_3$, ржавчина. Во всех испытаниях детонация не имела места, даже когда материал подвергался сжатию в смеси с O_2, и разбрызгивался на нержавеющую сталь с т-рой порядка 550°. Контрольными опытами с нитрометаном, проведенными для проверки действия прибора (дано описание), установлено наличие детонации при сжатии менее 3500 *Кг/см²/сек.* Н. Ж.

20240. Эксплуатационные опыты по применению перекиси водорода как компонента топлива. Ханеман (Betriebserfahrungen mit Wasserstoffsuperoxyd als Treibstoff. Hahnemann H. W.), VDI — Zeitschrift, 1955, 97, № 11/12, 354 (нем.)

Взрывные свойства 80%-ной H_2O_2, используемой в смеси с другими соединениями в качестве топлива для двигателей, предназначенных для подводных лодок. Б. Э.

20241. О зависимости между строением углеводородов и фенолов и скоростями их гидрирования, разложения и восстановления под давлением водорода. Лозовой А. В., Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1954, 3, 124—139

Обзор работ по определению относительных скоростей: 1) гидрогенизации этиленовых и ароматич. углеводородов с Ni-катализатором, 2) разложения углеводородов при деструктивной гидрогенизации в присутствии MoS_2 и 3) восстановления фенолов и тиофенола водородом (под давл. 100 *атм*) с MoS_2. Указано на зависимость перечисленных процессов от степени замещенности и других особенностей строения изучавшихся соединений. И. Б.

20242. Влияние тетраэтилсвинца на окисление углеводородов. Рожков И. В., Шимонаев Г. С., Корнилова Е. Н., Нефт. хоз-во, 1954, № 5, 70—73

Исследовалось влияние ТЭС на окисление кислородом воздуха некоторых углеводородов, входящих в состав товарных бензинов (*н*-гептан, *н*-октан, толуол, этилбензол) при конц-ии ТЭС 0,33 вес. % и т-ре 100°, а также осадкообразование при окислении. Показано, что в условиях низкотемпературного жидкофазного окисления углеводородов ТЭС является положительным катализатором, резко сокращая индукционный период и увеличивая затем скорость поглощения O_2; при этом ТЭС разлагается с образованием осадков, являющихся продуктами разложения ТЭС. Установлено, что способность углеводородов, содержащих ТЭС, к осадкообразованию связана с их окисляемостью. ТЭС довольно сильно ускоряет распад гидроперекисей, являющихся первичными продуктами окисления углеводородов.

ХИМ

На опытах окисления *н*-гептана, содержащего гидроперекись изопропилбензола и ТЭС, показано, что гидроперекись, в свою очередь, воздействует на ТЭС, ускоряя его разложение и способствуя образованию осадка. Н. Ж.

20243. Анализ углеводородсодержащих газовых смесей. Вустров (Analyse von kohlenwasserstoffhaltigen Gasgemischen. Wustrow Werner), Erdöl und Kohle, 1953, 6, № 6, 321—322 (нем.)

Для контроля процесса гидрирования необходим метод разделения образующихся в процессе газообразных углеводородных соединений. В статье рассматриваются методы анализа газообразных углеводородов на основе фракционированной перегонки в стеклянной колонне с усовершенствованной насадкой. Насадка представляет собой стеклянную трубку с впаянными в нее поперечными трубками, через которые проходит охлаждающий агент. Дисталлат и охлаждающая среда соприкасаются в течение длительного времени. Охладитель — медный цилиндрич. сосуд с двойными стенками; жидкий азот наливается во внешний кожух, испаряется и проходит во внутренний кожух, имеющий отверстия, совпадающие с отверстиями поперечных трубок. Охлаждение насадки происходит равномерно. Т-ра измеряется термоэлементом, причем может регулироваться автоматически путем увеличения или уменьшения кол-ва охлаждающего агента. Исследуемая смесь газов через ряд промежуточных конденсационных емкостей направляется в дистилляционную колонну; несконденсировавшиеся здесь газы перекачиваются в спец. бюретки для анализа их обычным способом. Преимуществами нового прибора являются оперативность, отсутствие запаха и опасности пожара, экономия жидкого азота. Л. Ч.

20244. Уменьшение нагарообразования с помощью присадок к маслам. Мак-Наб, Муди, Хакала (Ingredients can make oil a stingy donator to deposits. McNab J. G., Moody L. E., Hakala N. V.), SAE Journal, 1954, 62, № 7, 52—57 (англ.)

На основании результатов дорожных испытаний на автомобильных двигателях (горючее — изооктан) масляного дистиллата сольвентной очистки мидконтинентской нефти с присадками, повышающими индекс вязкости, детергентами — ингибиторами, депрессорами, катализаторами сгорания (нафтенаты Cr и Mn) и другими делается вывод, что путем подбора надлежащих добавок к низковязкому масляному дистиллату можно получить смазочные масла, позволяющие уменьшить нагарообразование в двигателе и снизить октановое число обычно применяемых этилированных моторных топлив на 4 ед. против значений, требуемых при использовании для смазки вязких остаточных масел. Удаление смолистых в-в из масла до или во время его эксплуатации, а также применение катализаторов сгорания практически не оказывают влияния на поведение масла при работе двигателя. В. Щ.

20245. Влияние присадок на свойства дизельных масел. Пучков Н. Г., Боровая М. С., Нефт. хоз-во, 1955, № 6, 63—72

Исследованы групповой хим. состав, физ.-хим. и эксплуатационные свойства, а также восприимчивость к присадкам дизельных масел различного происхождения: остаточное масло сернокислотной очистки из эмбенских нефтей (ЭМ); дистиллатное масло селективной очистки из бакинских нефтей (БМ); масло из девонских сернистых нефтей (ДМ) и др. Многофункциональные присадки АЗНИИ — 4, АЗНИИ — 7, АЗНИИ — ЦИАТИМ — 1, ЦИАТИМ — 339, присадка № 2, ИП — 2 и паранокс добавлялись к маслам в кол-ве 2—3%. Хим. состав определялся путем адсорбционного разделения масел на силикагеле и кольцевым методом; кроме того, производилась оценка суммарного индекса отложений по ЦИАТИМ, термич. стабильности, рабочей фракции и лакообразования по Папок, антикоррозийных свойств по Пинкевичу и НАМИ, а также других показателей масел с присадками, причем эффективность действия последних проверялась стендовыми испытаниями на двигателе ЯАЗ — 204. Установлено, что вязкие масла из бакинских нефтей близки друг к другу по хим. составу и эксплуатационным свойствам, а БМ, содержащее повышенное кол-во ароматич. углеводородов и меньший процент парафиновых цепей, обладает худшими вязкостно-температурными свойствами (ВТС), но более устойчиво против окисления. ЭМ содержит меньше ароматич. углеводородов, но больше полициклич. нафтенов, чем масла из бакинских нефтей, в нем присутствуют также смолистые соединения со слабой ингибитирующей способностью, оно лучше по ВТС, но хуже бакинских масел по коррозийности, стабильности, противоизносным свойствам и моторной характеристике. ДМ при высоком содержании ароматич. углеводородов отличается хорошими ВТС за счет преобладания малоциклич. углеводородов с длинными боковыми цепями; наличие S-соединений обусловливает хорошие противокоррозионные свойства ДМ, но при высоких т-рах они ускоряют р-ции полимеризации, что ведет к усилению лакообразования. Автол 10 отличается низким индексом вязкости, повышенными коррозийностью и лакообразующей способностью. Базовые масла из бакинских нефтей обладают несколько лучшими эксплуатационными качествами, чем масла из эмбенских и девонских сернистых нефтей, но последние более восприимчивы к комплексным присадкам, улучшающим эксплуатационные свойства масел. Присадки ЦИАТИМ—339, АЗНИИ—7, ИП — 2, № 2 и паранокс эффективно снижают лако- и нагарообразование, улучшают моющие, противокоррозийные и противоизносные свойства масел, причем первые 3 присадки примерно равноценны друг другу. АЗНИИ — ЦИАТИМ — 1 эффективно улучшают противокоррозийные и противоизносные свойства масел, но недостаточно снижают нагаро- и лакообразование. Наихудшие результаты по всем показателям дала присадка АЗНИИ — 4. Б. Э.

20246. Исследования по получению высыхающих масел из минеральных масел. Хиреш, Лехотаи (Kísérletek száradió olaj előállítására ásványolajaól. Hires József, Lehotay Lajos), Magyar. kém. folyóirat, 1954, 60, № 2, 49—50 (венг.; резюме русс.)

Разработан метод получения высыхающих масел из нефтяной фракции с мол. в. 170—180, т. кип. 220—260°, путем хлорирования ее в водн. среде в присутствии MnO_2, и небольшого кол-ва $FeCl_3$ при 100°, с последующим дегалоидированием с помощью 5—10% Zn-стружки, сопровождающимися полимеризацией. По той же методике успешно хлорирована парафиновая фракция с более высоким мол. весом (275—290); к молекуле парафина присоединяются 3 атома Cl при длительности р-ции 8 час. Л. П.

20247. Режим смазки и износ тракторного карбюраторного двигателя, Гуржи С. Г., Науч. тр. Укр. н.-и. ин-та механиз. с. х., Киев, Госсельхозиздат УССР, 1954, 144—163

Наблюдались изменения физ.-хим. показателей автола 10, автола 18, масла СУ и его смеси с веретенным маслом, а также износ деталей при работе керосиновых двигателей ХТЗ, 1МА и У2 и бензинового двигателя ХТЗ Б—7. Проведено исследование эффективности различных режимов смазки с точки зрения износа двигателя и расхода масла. Установлено, что разжижение масла топливом не только не ведет к увеличению износа двигателя, но уменьшает его, особенно в 1-й час работы двигателя. Только с повышением содержания топлива в масле до 35—37% и более износ на-

чинает увеличиваться, однако остается более низким, чем при применении неразжиженного автола 18. Поэтому разжижение масла не должно служить критерием для его браковки. С увеличением степени разжижения масла его кислотность, осмоляемость, коксуемость и зольность уменьшаются, причем изменение носит прямолинейный характер. Конц-ия механич. примесей снижается по мере увеличения степени разжижения до 40—50%, а при дальнейшем разжижении повышается. В тракторном керосиновом двигателе имеется тенденция к стабилизации вязкости после 10 час. работы, причем вязкость при 50° более вязких масел падает до 30—31 *сст*, а у менее вязких поднимается до 22—26 *сст*. Особенно резко вязкость изменяется в первые 15—20 мин. работы двигателя. По мере разжижения масла угар его сначала немного увеличивается, но при содержании топлива в масле более 35% интенсивность угара резко возрастает. Ежесменное освежение масла, рекомендованное правилами технич. ухода, не обеспечивает ни поддержания высокой вязкости, ни надлежащей чистоты масла. Наименьший износ в полевых условиях наблюдался на режиме смазки с увеличенным сроком службы масла (120 час.) и периодич. отстаиванием его через 20—24 часа. Этот же режим смазки оказался наиболее экономичным. Б. Э.

20248. Моторные масла завода «Борис Кидрич» (Риека).— (Motorna ulja rafinerije «Boris Kidrič» — Rijeka. Selektaalfa — extra H D.—), Nafta (Zagreb), 1954, 5, № 11, 327—330 (хорв.)

Сообщаются характеристики выпускаемых нефтеперерабатывающим з-дом «Борис Кидрич» (Риека) смазочных масел марок Selekta, Alfa, Extra НД. Масла сопоставляются с соответствующими сортами американских масел, обсуждается также пригодность их для смазки автомобильных двигателей современных типов. К. З.

20249. Синтетическое изоляционное масло «Сибаноль». **О х а с и** (東芝合成絶縁油"シバノール"について. 大橋謙蔵), 東芝レビュー, Тосиба рэбю, Toshiba Rev., 1955, 10, № 1, 52—56 (япон.;резюме англ.)

Выпущенное около 20 лет назад электрич. компанией Сибаура в Токио масло «Сибаноль» для конденсаторов и трансформаторов отличается высокими качествами: невоспламеняемостью, хим. стабильностью и диэлектрич. прочностью. Обсуждаются различные вопросы, связанные с указанными свойствами масла, и сообщается, что его произ-во, прерванное войной, в настоящее время возобновлено. Е. П.

20250. Очистка масел путем фильтрации при повышенных температурах. К а м и н с к и й Э. Ф., Ш к о л ь н и к о в В. М., В сб. 9-я научн.-техн. конференция науч. студ. общ-ва Моск. нефт. ин-та, 1954, М., Гостоптехиздат, 1955, 151—163

Приведены результаты исследований по фильтрации (Ф) при повышенных т-рах (100—250°) автолового дистиллата 18, полученного из смеси бакинских масляных нефтей, через адсорбент, представляющий собой алюмосиликатную катализаторную крошку с зернами размером 0,5—1,0 *мм*. В процессе Ф отбирались фракции фильтрата, составляющие 50% по весу адсорбента, подвергавшиеся затем физ.-хим. исследованию. Кривые зависимости вязкости и индекса вязкости отдельных фракций от т-ры Ф имеют экстремум при 150°. Применение Ф при повышенных т-рах в оптимальных условиях (т-ра 150—175° и скорость Ф 20—30% сырья от веса адсорбента в 1 час) позволяет без применения р-рителей достигнуть четкого разделения масляного сырья на отдельные фракции, отличающиеся по хим. составу и физ.-хим. свойствам. Выход масла с более высоким индексом вязкости и меньшей коксуемостью, чем при кислотно-контактной, а также фурфурольной очистках, составляет 90% против 85.5% для первой и 73,8% для второй. Низкие значения иодных (от 3,06 до 6,8 при иодном числе сырья 6,54) и кислотных чисел (0,077—0,090 против 0,309 *мг* KOH для сырья) получаемых масел свидетельствуют об отсутствии процессов разложения и окисления продукта в условиях Ф. Б. Э.

20251. Новый способ оценки минеральных масел. К е р е н ь и (A köolajok minősítésének új módszere. (Előzetes közlemény). K e r e n y i E r v i n), Magyar, kém folyóirat, 1955, 51, № 6, 191—192 (венг.; резюме англ.)

На основании многочисленных наблюдений разработан новый способ оценки и классификации минер. масел, основанный на принципе аддитивности свойств. По этому способу выводы относительно качества нефтяных фракций могут быть сделаны после одной разгонки и восьми простых определений физ. свойств испытуемого продукта. Е. П.

20252. Унифицировать методы моторных испытаний автотракторных масел. В и н о г р а д о в В. К., С е р о в А. В., Нефт. х-во, 1955, № 4, 61—66

Рассматриваются существующие методы оценки масел для автотракторных двигателей и предлагается определенный порядок проведения, а также характер моторных испытаний с целью их унификации. Б. Э.

20253. Испытание смазочных веществ. Определение содержания карбюраторного горючего в отработанных моторных маслах. Проект норм DIN 51565. — (Prüfung von Schmierstoffen. Bestimmung des Vergaserkraftstott-Gehaltes in gebrauchten Motorenölen. N o r m-E n t w u r t DIN 51565. Juni 1955.—), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 5, 325 (нем.)

Определение карбюраторного горючего в отработанных маслах производится путем отгонки с водяным паром из колбы с градуированной ловушкой и обратным холодильником; для определения в колбу заливается 25 *мл* масла и 500 *мл* воды. Ошибка определения составляет при содержании горючего до 5% ±15% для одного экспериментатора и ± 20% для разных экспериментаторов; при содержании > 5% горючего, соответственно, ± 7,5 и ± 10%. Метод непригоден при наличии в карбюраторном горючем водорастворимых компонентов, напр. спиртов. Б. Э.

20254. Испытание смазочных веществ. Действие воды на смазочные вещества. Проект норм DIN 51807. Июнь 1955.— (Prüfung von Schmierstoffen. Prüfung der Wassereinwirkung auf Schmierstoffe. Norm-Entwurf DIN 51807. Juni 1955.—), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 5, 328 (нем.)

Цель испытания: установить какое действие на смазку (С) оказывает находящаяся в покое дистилл. вода. Стеклянная пластинка с нанесенным на нее слоем С помещается в воду на 5 час. при 50 и 90°. После этого устанавливаются происшедшие изменения: изменение цвета С, образование эмульсии на поверхности С, полное или частичное растворение С, отделение С от пластинки, помутнение воды, выделение масла с образованием одной или нескольких капель или масляного слоя на поверхности воды. Б. Э.

20255 П. Котельное топливо. М и л л е р (Heating oil. M i l l e r J a m e s R.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2687991, 31.08.54

Предлагается состав котельного топлива с низким коксовым числом, содержащего 10—50 об.% сернистого нефтяного дистиллата и 50—90 об.% дистиллатов термич. и каталитич. крекинга; эти дистиллаты выкипают в пределах 175—370°. Содержание дистиллата каталитич. крекинга не должно превышать 50%, а коксуемость по ASTM Д189—46 не должна превышать 0,10. А. Ч.

20256 П. Конверсия углеводородов. Хартли (Hydrocarbon conversion process. Hartley Fred L.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2691623, 12.10.54

Для переработки углеводородов применяется двухступенчатый процесс. Сырье в смеси с H_2 пропускается через зону каталитич. гидросероочистки (ГС). Из зоны ГС продукты, представляющие собой углеводороды и H_2, направляются в сепараторы, где первая порция газа с высоким содержанием H_2 отделяется от углеводородов и весь он или часть его используется для рециркуляции в зоне ГС. Из углеводородного продукта выделяется очищенная от S бензиновая фракция, которая совместно с H_2 пропускается через зону каталитич. гидроформинга (ГФ); продукты, выходящие из зоны ГФ, состоят из H_2 и бензина риформинга. Из продуктов гидроформинга выделяется 2-я порция газа с высоким содержанием H_2, причем одна часть его используется для рециркуляции в зоне ГС, а вторая — в зоне ГФ. В этом процессе предложено усовершенствование, позволяющее поддерживать баланс H_2 путем смешения бензина, очищенного от S и подаваемого в ГФ с бензином прямой гонки в такой пропорции, чтобы продукция H_2 в ГФ была приблизительно равна потреблению H_2 в ГС и чтобы это кол-во H_2 пропускалось в ГС. Приводится схема установки. Н. К.

20257 П. Метод и аппаратура для контактирования частиц катализатора с потоками реагирующих веществ и регенерирующих газов. Леффер — (Method and means for contacting subdivided catalyst particles successively with a reactant stream and regenerating gas streams. Leffer Frederick A. W.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2692848, 26.10.54

Предложен метод интенсификации эндотермич. превращения углеводородов в присутствии измельченного твердого катализатора (К), по которому поток углеводородов в реакционной зоне (РЗ) пропускается прямотоком через движущийся вниз слой, а продукты р-ции удаляются из нижней части РЗ. К, выходящий также снизу РЗ, смешивается с горячим газлифтным газом, псевдоожижается и транспортируется по центральному стояку, проходящему через РЗ, в зону регенерации (ЗР), причем во время пневмотранспортировки осуществляется теплообмен со слоем К в РЗ. В газлифтном газе поддерживается сравнительно низкая конц-ия O_2, чтобы сгорала только небольшая доля горючих загрязнений К. После выделения частиц К из газового потока в верхней части ЗР, в противотоке производится регенерация К газом, содержащим O_2; при этом скорость газового потока в ЗР не должна превышать критической, чтобы слой К был сплошным. Кол-во O_2 поддерживается с таким расчетом, чтобы обеспечить достаточно полную регенерацию К и, с другой стороны, над слоем К не должно быть значительного кол-ва O_2, могущего вызвать вспышку горючих газов. Горючие газы регенерации выводятся из верхней части ЗР в точке, расположенной над плотным, движущимся слоем К, и часть их направляется в газлифт, причем кол-во газлифтных газов определяется условиями теплообмена с К в РЗ. Горячий регенерированный К снизу ЗР под действием силы тяжести поступает в верхнюю часть РЗ для контактирования с углеводородным сырьем. Приведена схема установки. Н. К.

20258 П. Восстановление активности кремневого катализатора. Смит, Дрейк (Reactivation of siliceous catalyst. Smith Robert L., Drake Leonard C.), [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2693455, 2.11.54

Метод восстановления активности кремневого катализатора крекинга, отравленного менее чем 0,2 вес.% Ni в процессе конверсии высококипящих нефтяных углеводородов в бензин, состоит в обработке отравленного катализатора ацетилацетоном, после чего последний отделяют от катализатора, который затем высушивают и прокаливают. М. Л.

20259 П. Термический крекинг нефтяных остатков. Кобата (Thermal cracking of petroleum residue. Kobata Takezo). Япон. пат. 1883, 30.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 9, 5484 (англ.)]

Выходы продуктов в процессе нагревания асфальта (пенетрация при 25° 150 сек.) при 420—450° под вакуумом при 18,23 и 60 *мм* рт. ст. составили соответственно (в %): газа 5,8 и 15; легкого масла 10,10 и 63; смазочного масла 70,65 и 0; кокса 15,17 и 22. Таким образом, метод термич. разложения под вакуумом (<30 *мм* рт.ст.) пригоден для получения фракции смазочного масла. М. Л.

20260 П. Полимеризация олефинов (Process for the polymerization of olefins) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 710537, 16.06.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 1, 603—604 (англ.)]

Предлагается процесс полимеризации низкомолекулярных олефинов с 2—5 атомами С в углеводороды с т-рами кипения бензина в присутствии суспензии мелкораздробленного твердого катализатора (К) полимеризации. К: 50—90% H_3PO_4 на кизельгуре, силикагеле или аналогичных материалах; промоторы: соли Ni и Cu. Каталитич. активность К длительное время поддерживается постоянной путем регулируемого уменьшения размеров его частиц в ходе р-ции; это достигается увеличением скорости перемешивания реакционной смеси, измельчением части К в отдельном аппарате или при ударе струи К о твердую поверхность. Т-ра процесса 230°, давл. 63—70 *ат*. Напр., сырьевая смесь, состоящая из углеводородов с 3 атомами С и содержащая ~55% пропилена, вводится со скоростью 6,8 *л* на 1 *л* К в 1 час в реактор при указанных т-ре и давлении. К с частицами размером 20—100 меш. содержит 78% H_3PO_4, 2% фосфата Ni и 20% силикагеля. Реакционная смесь перемешивается при 300—400 об/мин. Результаты опытов длительностью 110—440 час. показали, что для поддержания постоянной каталитич. активности требуется увеличение поверхности К не менее, чем на 2% в 1 час. В опыте, где увеличение поверхности достигало 5,9% в 1 час, интенсивность превращения олефинов оставалась на высоком уровне в течение 31 часа. При применении H_3PO_4 на кизельгуре из-за высокой механич. прочности последнего для измельчения К должен применяться более эффективный метод, чем перемешивание. М. Щ.

20261 П. Выделение путем адсорбции низкокипящих углеводородов из смесей, содержащих их в сочетании с более высококипящими соединениями. Брацлер, Энгельхардт (Verfahren zur getrehnten Gewinnung von niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen aus Gemischen, die noch höher siedende Bestandteile enthalten, durch Absorption. Bratzler Karl, Engelhardt Alfred) [Lab für Absorptionstechnik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 914005, 24.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 210 (нем.)]

При разделении смеси вначале прерывно отделяются и затем десорбируют высококипящие углеводороды. Оставшуюся смесь обрабатывают далее в непрерывном процессе для выделения низкокипящих углеводородов. В обеих рабочих ступенях применяются разнородные по структуре и величине зерен адсорбенты. А. М.

20262 П. Усовершенствованная очистка нефтяных фракций. Битнер, Нелсон, Пакки, Хардинг, Мейер, Райт (Perfectionnements

au raffinage des huiles de petrole. Bittner Raymond E., Nelson Channing C., Packie John W., Harding Clarke T., Mayer Maurice W., Wright Richard O.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1038656, 30.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40, 9200 (нем.)]

Исходное сырье разгоняется на ряд фракций и остаток от разгонки, а также пары каждой из факций или их продукты превращения (получаемые, напр., при каталитич. или термич. реформинге бензиновых фракций, либо при гидрировании, крекинге или крекинге совместно с гидрированием фракций газойля) направляются во фракционирующую колонну, где остаток от разгонки ректифицируется с помощью паров. Б. Э.

20263 П. Каталитическое обессеривание нефтяных фракций. Портер (Catalytic desulpherization of petroleum hydrocarbons. Porter F. W. B. [Anglo-Iranian Oil Co., Ltd]. Англ. пат. 713832, 18.08.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 1, 63 (англ.)]

Для обессеривания нефтяных фракций применяют гидроочистку в присутствии катализатора. Сырье в парообразном состоянии в смеси с H_2 пропускают через 3 реакционные зоны, в которых смесь контактируется со стойким к S гидро-дегидрирующим катализатором, причем т-ра и давление подбираются так, чтобы происходила частичная дегидрогенизация нафтенов для получения достаточного кол-ва H_2, необходимого для превращения органич. связанной S в H_2S и поддержания в реакционной зоне необходимого давления. Отделяют H_2S и газовую смесь, богатую H_2, причем последние вновь подаются в реакционную зону таким образом, что в реакторе сосредоточивается весь необходимый H_2. Обессеренный продукт отделяют. После периода непрерывной работы в каждой реакционной зоне по очереди прерывают процесс для регенерации катализатора. Е. П.

20264 П. Понижение температуры конца кипения легких нефтяных фракций. Яда (Lowering of the dry-point of light petroleum oil. Yada Naoki) [Nippon Mining Co.]. Япон. пат. 1882, 30.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 9, 5484 (англ.)]

Предлагается метод понижения т-ры конца кипения бензинов, используемых для экстракции сои, путем обработки их мочевиной и CH_3OH или C_2H_5OH. Напр., 200 *мл* бензина с т-рой конца кипения 93° обрабатывается 17,5 *г* мочевины и 2 *г* CH_3OH или 4 *г* C_2H_5OH. Смесь перемешивается в течение 30 мин. при комнатной т-ре. Продукт промывается 3 раза водой и высушивается над $CaCl_2$. Получается 170 *г* бензина с т-рой конца кипения 91° и 20 *г* мочевинного комплекса. Л. О.

20265 П. Катализаторы обессеривания (Desulphurisation catalysts) [Anglo-Iranian Oil Co. Ltd]. Австрал. пат. 161363, 10.03.55

Предложен катализатор обессеривания углеводородов, состоящий из смеси окислов Co и Mo или других O-содержащих соединений Co и Mo либо смеси одного или обоих окислов с указанными соединениями, диспергированных на носителе, состоящем главным образом из Al_2O_3. Кроме того, катализатор содержит 0,1—6 вес. % F. В. У.

20266 П. Способ получения нефтяных смол. Цербе (Verfahren zur Gewinnung von Erdölharzen. Zerbe Carl) [Deutsche Shell A.-G.]. Пат. ФРГ 916782, 19.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2578 (нем.)]

Предлагается способ получения нефтяных смол из экстрактов селективной очистки (ЭСО) минер. масел избирательными р-рителями (SO_2, C_6H_6 — SO_2, фурфурол, фенол и др.). Способ заключается в обработке ЭСО отбеливающей землей с последующим экстрагированием ее с помощью неполярного р-рителя; при этом вначале удаляются несмолистые в-ва, а затем вытеснением полярным органич. р-рителем, одним или в смеси с неполярным р-рителем, получают нефтяные смолы. Б. Э.

20267 П. Способ и аппаратура для конверсии насыщенных углеводородов в ненасыщенные. Эванс, Форд, Мур, Гротенхейс (Verfahren und Vorrichtung zur Umwandlung von gesättigten Kohlenwasserstoffen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Evans Edgar Charles, Ford Hugh, Moore Nolan Peter William, Grotenhuis Pieter) [National Research Development Co.]. Пат. ФРГ 915692, 26.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 6, 1370 (нем.)]

Патентуется способ конверсии насыщ. углеводородов в ненасыщ., в особенности CH_4 в C_2H_2, по которому процесс проводится в камерах сгорания двигателей внутреннего сгорания. Необходимое тепло получают при этом благодаря частичному сжиганию конвертируемых углеводородов или добавочного топлива с воздухом, O_2 или с другими O_2-содержащими газами. Способ отличается тем, что процесс превращения внутри камеры сгорания прерывается путем снижения давления и (или) т-ры; окончание превращения в камере сгорания является результатом расширения и получения определенной мощности; превращение насыщ. углеводородов в ненасыщ. осуществляется при низком давлении, что достигается с помощью, напр., всасывающего устройства на выхлопе; давление и т-ру в процессе конверсии снижают добавлением разбавителей, напр. инертных газов; конвертируемые углеводороды вводят полностью или частично в камеру сгорания после воспламенения добавочного топлива; во время р-ции в камеру сгорания вводят в-ва, ускоряющие р-цию, напр., бромистый этилен. Устройство для осуществления способа отличается тем, что впускное и выпускное отверстия камеры сгорания снабжены шиберами, а стенки камеры изготовлены из каталитич. действующего материала, или покрыты таким материалом, или же выполнены полностью либо частично из пористого материала, через который можно вводить охлаждающую среду. И. Ш.

20268 П. Масляные составы, содержащие соединение ряда дифенилметана (Oleagineous compositions containing a bis-phenyl methone) [N. V. DeBataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 161674, 17.03.55

Патентуется состав, представляющий собой маслянистый материл с добавкой 2,2′-диокси-3,3′5,5′-тетраметилфенилметана или его соли, прибавляемых в кол-ве, достаточном для предупреждения окисления. Е. П.

20269 П. Синтез углеводородов. Мак-Адамс, Букман (Hydrocarbon synthesis. McAdams Don R., Buchmann Fred J.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2686195, 10.08.54

Усовершенствованный проточный процесс получения ценных олефиновых углеводородов при низком давлении из газа синтеза, содержащего заметные кол-ва N_2, заключается в пропускании через реактор газовой смеси, содержащей H_2 и CO в необходимом для синтеза соотношении, причем смесь в реакционной зоне контактируется с плотной турбулизованной массой мелкораздробленного с катализатора, состоящего из носителя — активированного угля и нанесенного на него активного компонента, состоящего из 8—20% восстановленного металла группы Fe, промотированного 0,3—5% соединения K и меньшего кол-ва Co. Давление в зоне р-ции поддерживается в пределах 3,5—7,0 *Кг/см²*, т-ра 290—345°. Продукт р-ции отличается высоким содержанием жидких олефиновых углеводородов, практически не загрязненных парафином. Н. Ж.

20270 П. Гидрогенизация окиси углерода на железных катализаторах (Hydrogenation of carbon

ХИМ

monoxide using iron catalysts) [Steinkohlenbergwerk Rheinpreussen]. Австрал. пат. 154324, 10.12.53

Предложен процесс гидрогенизации CO с применением Fe-катализаторов, отличающийся многократным изменением направления газового потока над катализатором. В. К.

20271 П. Производство бензина (Production of benzine) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Англ. пат. 714066, 25.08.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 1, 60 (англ.)]

Предлагается процесс получения бензина из нефтей и сланцевых масел (которые могут быть предварительно освобождены от содержащихся в них бензола и среднего масла) каталитич. гидрогенизацией под давлением в 2 ступени. Исходное сырье пропускается в жидкой фазе через зону р-ции под давлением $H_2 \geqslant 200$ *ат* при 450—550°, что дает $> 30\%$ (чаще $> 40\%$) вновь образующегося среднего масла. Масло из 1-й ступени, состоящее из тяжелого и среднего масла, без рециркуляции какой-либо его части, пропускается под давлением H_2 200—800 *ат*, при 400—550°, с объемной скоростью 0,3—1,5 *кг* на 1 *л* катализатора в 1 час (кол-во $H_2 \sim$ 1—5 $м^3$ на 1 *кг* масла в 1 час) над активированным к-той силикатом или Al_2O_3 (носители), содержащими небольшое кол-во соединения Mo или W и, по желанию, по крайней мере одно из соединений Cr, Zn, Fe, Ni или Co.

Высококипящую фракцию полученного продукта возвращают во 2-ю ступень. М. Щ.

20272 П. Процесс конверсии углеводородных фракций. Олтер (Process for converting hydrocarbon oil. Alther Joseph G.) [Universal Oil Products Co.]. Канад. пат. 498691, 22.12.53

Предлагается процесс превращения углеводородных фракций в высокооктановый бензин и газы с высоким содержанием полимеризующихся олефинов. Для этого подвергают крекингу с катализатором сравнительно легкие фракции, одновременно осуществляя термич. крекинг более тяжелых фракций; образовавшиеся в том и другом процессах парообразные продукты смешивают, добавляют фракцию сырья, выкипающую при т-рах ниже и выше т-ры кипения указанных легких фракций, затем фракционированием разделяют легкий рефлюкс — конденсат и тяжелый рефлюкс — конденсат. Последние подвергают соответственно каталитич. и термич. крекингу. К парообразным продуктам превращения, получающимся в обоих процессах, добавляется фракция сырья, содержащая компоненты, кипящие ниже и выше т-ры конца кипения легкого конденсата. Полученная смесь фракционируется для выделения из нее паров с желаемой т-рой кипения, которые затем конденсируют, получая нужный дистиллат; легкий и тяжелый рефлекс — конденсаты поступают опять на крекинг, как описано выше. По другому варианту процесса продукты пиролиза тяжелого конденсата переводятся в испарительные и разделительные камеры, где жидкие компоненты подвергаются испарению, не испаряющийся остаток отделяют, а пары присоединяют к продукту каталитич. крекинга легкого конденсата, после чего к этой смеси добавляется еще фракция сырья и далее, как описано выше. Можно и легкий конденсат перед каталитич. крекингом перевести в пары нагреванием, без сколько-нибудь заметного пиролиза. Катализатор крекинга состоит из окиси Si и окиси Al. Н. Ж.

20273 П. Производство моторных топлив. Мак-Аллистер, Буллард (Production of motor fuels. McAllister Summer H., Bullard Edwin F.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 500560, 9.03.54

Моторные топлива получаются при р-ции между алкилирующимся насыщ. алифатич. соединением, имеющим третичный атом C, и алкилирующим агентом, представляющим собой циклоолефин или ненасыщ. хлорпроизводное углеводорода, в присутствии кислого катализатора алкилирования, взятого в необходимом кол-ве. Конц-ия насыщ. соединения в реакционной смеси составляет > 50 об. %, а молярное соотношение между насыщ. соединением и алкилирующим агентом в момент введения последнего должно равняться по крайней мере 20 : 1. Алкилируемое насыщ. соединение может иметь водород у третичного углерода. Оно может являться также хлорзамещенным углеводородом с третичным углеродным атомом. Наконец, алкилируемое насыщ. хлорпроизводное может представлять монозамещенный изопарафин с атомом H у третичного углерода. Н. Ж.

20274 П. Получение бензинов с высокой детонационной стойкостью. Хагеман (Verfahren zur Herstellung desonders klopffester Benzine. Hagemann August) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 914534, 5.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2576 (нем.)]

Для получения бензинов с высокой детонационной стойкостью, напр. авиабензинов, высокомолекулярные углеводороды, полученные при каталитич. гидрировании CO, подвергают термич. крекингу. Полученные крекинг-бензины ароматизируют, затем гидрируют. Е. П.

20275 П. Моторное топливо (Motor fuel) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 701160, 16,12.53 [Fuel Abstrs, 1954, **15**, № 5, 56 (англ.)]

Предложено однородное моторное топливо, состоящее из бензина, 50% которого выкипает при т-ре ниже 155° (по ASTM), с добавкой 0,5—1 об. % простого тиоэфира алифатич. ряда монокарбоновой к-ты. Н. К.

20276 П. Жидкие топлива (Liquid fuels) [«Shell» Refinery and MarKeting Co., Ltd]. Австрал. пат. 161683, 17.03.55

Патентуется топливо для двигателей внутреннего сгорания, содержащее алкиловый или циклоалкиловый эфир борной к-ты, либо фенил- или алкилзамещен. борной к-ты. В эфир должны входить радикалы не выше C_{20} и не менее 1-го радикала C_5. Е. П.

20277 П. Стабилизация тетраэтилсвинца. Кук, Томас (Stabilization of tetraethyl lead. Cook Elmer W., Thomas William E., Jr.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 499973, 16.02.54

Тетраэтилсвинец, содержащийся в этилированном моторном топливе, стабилизируют добавкой 1—10 вес.% (от ТЭС) диспергирующегося или растворяющегося в нефтепродуктах поверхностноактивного в-ва типа кислых диоктиловых эфиров пирофосфорной к-ты или ее солей. Н. П.

20278 П. Экстракция минеральных масел избирательным растворителем. Милс (Solvent extraction of mineral oils. Mills Ivor W.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2695865, 30.11.54

Предложен метод, включающий в себя экстракцию избирательным р-рителем смазочного масла (А), полученного из нефти смешанного основания, отделение полученного богатого ароматич. углеводородами экстракта и смешение этого экстракта, практически свободного от р-рителя, со смазочным маслом (Б), полученным при перегонке нефти нафтенового основания. Смазочное масло Б имеет индекс вязкости сравнительно более низкий, чем у масла А, но более высокий, чем у вышеупомянутого экстракта, богатого ароматич. соединениями. Приготовленную смесь подвергают обработке избирательным р-рителем и получают богатый ароматич. соединениями экстракт и рафинат. Последний имеет индекс вязкости выше, чем он имел бы, будучи получен из одного масла Б. И. Ш.

20279 П. Процесс непрерывной очистки нефтяных масел путем обработки адсорбентами (Process for continuous purification of petroleum oils by treatment with adsorbents) [Secony—Vacuum Oil Co.]. Англ. пат. 711487, 7.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 2, i 178 (англ.)]

Для очистки от остаточных загрязнений нефтяного смазочного масла или легкой нефтяной фракции с плотностью d при т-ре процесса $t°$, особенно смазочного масла кислотной обработки с низким процентом асфальтовых в-в, его пропускают при т-ре $t°$ из нижней секции (НС) зоны адсорбции вверх со скоростью v фут/час противоточно к двигающемуся вниз адсорбенту, напр. глине, в виде частиц размером 4—100 меш. (диаметр частиц D, истинная плотность при 15—20° d', кажущаяся плотность при $t°$ d''). Максим. допустимая вязкость очищаемого продукта выражается ф-лой $[250\,000Dd''(1-d)]/vd'(1-F)$, где F — доля пустот между частицами адсорбента в неуплотненном состоянии при 15—20°. Отработанный адсорбент выводится из НС в потоке с меньшим поперечным сечением, чем у НС и после удаления увлеченного масла противоточной экстракцией неполярным р-рителем, напр. лигроином, регенерируется при 485—760° и охлаждается перед рециркуляцией. М. Щ.

20280 П. Осветление концентратов присадок к смазочным маслам. Попкин (Process for the clarification of lubricating oil additive concentrates. Popkin Alexander H.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2703783, 8.03.55

Предложен процесс осветления масляных концентратов присадок к смазочным маслам типа полимеров изобутилена и сополимеров изопрена, мутных от присутствия стеарата Zn и сажи. Концентрат нагревают до ~100—175°, обрабатывают паром в течение 5—60 мин., после чего фильтруют. Е. П.

20281 П. Минеральные масла с добавкой тиенилтиозамещенных простых эфиров. Брукс (Thienylthio-substituted ethers and mineral oil compositions containing the same. Brooks John W.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2704275, 15.02.55

В качестве антиокислительной добавки к минер. смазочным маслам предлагается применять небольшое кол-во в-ва с общей ф-лой: $X_nR-W-RX_n$ или X_nR-W-Z, где X — незамещ. тиенилтиогруппа; R — низкомолекулярный алкил с n атомами водорода, замещенными радикалами X (X присоединяется к R через атом S в тиогруппе); W — группа, содержащая атомы O или S; Z — низкомолекулярная алкильная или фенильная группа. Значение n представляет собой целое число, равное 1 или 2. В. Щ.

20282 П. Синтетические масла. Джордан, Уиткофф (Synthetic oils. Jordan Wesley A., Wittcoff Harold) [General Mills, Inc.]. Канад. пат. 506295, 5.10.54

Патентуется процесс осветления синтетич. масла, полученного этерификацией жирной к-ты многоосновным спиртом, напр. глицерином, пентаэритритом или 2,2,6,6-тетраметилциклогексанолом в присутствии Pb-катализатора этерификации. Масло обрабатывают фталевым ангидридом, взятым в кол-ве 0,5—20 молей на моль Pb, присутствующего в масле. Образовавшийся осадок отделяют. Е. П.

20283 П. Смазочные составы. Мак-Карти, Орем (Lubricating compositions. McCarthy Paul R., Orem Thomas R.) [Gulf Research and Development Co.]. Пат. США 2704276, 15.03.55

Предлагается смазка, представляющая собой диспергированное в масле соединение бентонита с органич. основанием ($C_{10}-C_{20}$) в кол-ве, достаточном для получения густоты консистентной смазки, с добавкой полимерного продукта, напр., полиэтилена или полимеризованного сложного эфира акриловой либо α-метакриловой к-ты в кол-ве, достаточном для улучшения водостойкости смазки. М. Щ.

См. также: 18914, 20145—20147

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

20284. Спирты из этилена и пропилена. Шервуд (Alkohole aus Äthylen und Propylen. Sherwood Peter W.), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 7, 465—468 (нем.)

Обзор методов жидкофазного и парофазного получения этилового и изопропилового спиртов из этилена и пропилена. Б. Э.

20285. Эпоксисоединения из сложных эфиров ненасыщенных жирных кислот. Голл, Гринспан (Epoxy compounds from unsaturated fatty acid esters. Gall Ralph J., Greenspan Frank P.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 1, 147—148 (англ.)

Разработан метод эпоксиокисления сложных эфиров ненасыщ. жирных к-т (I) надкислотами в момент образования с применением CH_3COOH и H_2O_2. Добавляют H_2O_2 к р-ру I в CH_3COOH в присутствии H_2SO_4 (2% от веса смеси $CH_3COOH + H_2O$) при 60—70° (молярное соотношение CH_3COOH к C = C связи 0,5 : 1, инертный р-ритель бзл.), продолжительность р-ции 8—14 час. (или 5—6 час. с 10%-ным избытком H_2O_2). Получены следующие эпоксиэфиры: эпоксиметиловый (выход 72%), эпоксипропиловый (79%), эпоксибутиловый (82%) эфир стеариновый к-ты; эпоксибутиловый эфир жирных к-т хлопкового масла (77%), эпоксихлопковое масло (82%) (4%-ный избыток H_2O_2); эпоксибутиловый эфир соевых жирных к-т (72%); эпоксисоевое масло (74%) (4%-ный избыток H_2O_2); эпоксисоевое масло (77%) (20%-ный избыток H_2O_2). На примере бутилового эфира олеиновой к-ты (по аналогичному методу) изучено влияние на выход молярного соотношения CH_3COOH к связи C = C: при 15 : 1 — выход 0%, 1,7 : 1—4,4%, 0,5 : 1 — 80%. Влияние т-ры: при 25—30° — выход 51%, 35—40° — 60%, 60 — 65° — 80%. Вместо H_2SO_4, в качестве катализаторов, пользовались комплексом $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ — выход 37%, n-толуолсульфокислотой, этансульфокислотой — 78%, катионообменивающими смолами (Амберлит IR — 120) — 84%. Влияние р-рителей: бензол — выход 80%, гексан — 80%, без р-рителя — 76%. Н. С.

20286. Избирательное сульфирование 1,8-нафтиламинсульфокислоты. Козак, Леснянский (Zachowawcze sulfonowanie kwasu 1,8-naftyloaminosulfonowego. Kozak W., Leśniański W.), Przem. chem., 1954, 10, № 12, 600—603 (польск.; резюме русс., англ.)

При сульфировании 1,8-нафтиламинсульфокислоты (I) в нафтосультамдисульфокислоту (II), являющуюся полупродуктом для получения 1,8-аминонафтол-2,4-дисульфокислоты (III), олеумом (IV), наряду с образованием сультама и сульфированием происходит потеря значительной части (до 40%) I за счет окислительных процессов. Лучший выход II получается при сульфировании I смесью IV и HSO_3Cl, еще лучшие результаты дает применение смеси IV и NaCl. Так при действии на 1 моль I 6 молей SO_3 (в виде 20%-ного IV) и 2 молей NaCl в течение 8 час. при 100° выход II ~92%. Однако наиболее эффективным агентом, препятствующим р-ции окисления, является Na_2SO_4, действие ко-

торого можно объяснить влиянием на процесс циклизации образующегося пиросульфата, блокирующего аминогруппу, что делает продукт стойким к окислению. При действии 4,8 моля SO_3 (в виде 20%-ного **IV**) и 1 моля Na_2SO_4 на 1 моль **I** (110°; 8 час.) выход **II**, рассчитанный на использованный **I**, превышает 98%. Na_2SO_4 оказывает защитное действие и на примесь к **I** изомерной 1,5-нафтиламинсульфокислоты (**V**), благодаря чему примесь **V** в технич. **I** не является вредной при получении **III**. Опыты по выделению твердых производных **II** из сульфомассы дали положительные результаты при высаливании двухнатриевой соли **II** из сильно кислой массы (без известкования), а также путем выделения трехнатриевой соли с применением известкования. 1 моль нафтиламинсульфокислот (содержащих 0,899 моля **I** и 0,101 моля **V**) постепенно вводят в 5 молей SO_3 (в виде 20—30%-ного **IV**), в том числе ~ 1 моль SO_3 (для связывания воды), в котором растворено 1,5 моля Na_2SO_4 (т-ра ⩽ 40°), нагревают в течение 2 час. до 110° и выдерживают при этой т-ре 6 час.; сульфомассу выливают на 2 *кг* льда с 500 *мл* воды и размешивают с $Ca(OH)_2$ (приготовленной из 720 *г* CaO) и 240 *г* $CaCO_3$; гипс отфильтровывают и осадок промывают 4 *л* воды, фильтрат упаривают до 2,5 *л*, добавляют к горячему р-ру 10 *г* соды, охлаждают, упаривают фильтрат до содержания сухого остатка 50%, из него может быть получена свободная **III**. Л. П.

20287 П. **Разделение органических соединений.** **Уидман, Хадлстон** (Separation of organic compounds by adduct formation. Weedman John A., Huddleston James G.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2700664, 25.01.55

Способ разделения смесей органич. соединений с прямой и разветвленной цепью, основанный на том, что один из компонентов смеси образует с твердыми амидами (мочевина, тиомочевина) продукты присоединения. Разделение проводят в вертикальном, периодич. действия реакторе, имеющем ложное дно, служащее фильтром, и снабженном мешалкой и змеевиком. В реактор загружают мочевину в кол-ве, достаточном для р-ции, и исходную смесь. Р-цию проводят при размешивании и т-ре, ниже т-ры разложения образующегося аддукта. Так как р-ция экзотермична, то часть жидкости отводят из реактора, охлаждают в выносном холодильнике и вновь подают снизу, благодаря чему достигается отвод излишка тепла и удержание т-ры на заданном уровне. После окончания р-ции твердый продукт присоединения отфильтровывают, спуская непрореагировавшую жидкость через низ реактора в приемники. Оставшийся на фильтре продукт промывают и нагревают до т-ры разложения. Продукт распадается на мочевину, остающуюся на фильтре, и жидкость, спускаемую через фильтр и нижний штуцер в емкости. Мочевина, остающаяся на фильтре, вновь возвращается в цикл. Приводится технологич. схема. Н. П.

20288 П. **Способ выделения кислородсодержащих соединений из синтетических и природных смесей углеводородов.** **Роттиг** (Verfahren zur Entfernung und Gewinnung sauerstoffhaltiger Verbindungen aus synthetischen und natürlichen Kohlenwasserstoffgemischen. Rottig Walter) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 895497, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 689 (нем.)]

Для выделения кислородсодержащих соединений из синтетич. или природных смесей углеводородов последние пропускают через слой SiO_2 и (или) Al_2O_3 (с большой поверхностью), содержащих активное в-во, при избыточном давлении или разрежении и нормальной т-ре. Десорбцию производят водой. После обработки водой адсорбент экстрагируют органич. р-рителями (ацетоном, спиртом, эфиром и т. д.). Адсорбент перед употреблением сушат короткое время при 100—150°. При уменьшении адсорбционной способности адсорбент активируют к-тами. П. Ч.

20289 П. **Каталитическое восстановление двуокиси углерода водородом.** **Кёльбель, Аккерман** (Process for catalytic reduction of carbon dioxide with hydrogen. Kölbel Herbert, Ackermann Paul) [Rheinpreussen A.-G. fur Bergbau und Chemie]. Пат. США 2692274, 19.10.54

Процесс каталитич. гидрирования CO_2 с образованием смеси углеводородов и продуктов их окисления, заключающийся в том, что смесь, состоящая из 0,2—1,5 объемов CO_2 (свободного от CO) и 1 объема H_2, многократно пропускается через зону гидрирования, наполненную катализатором, состоящим из металла 8 группы периодической системы и 0,1—6 вес.% щел. металла, при т-ре 150—380°, 100 *атм* и скорости 100—5000 *м³/час* на 1 *м³* катализатора. Из смеси после гидрирования удаляют образующуюся воду перед повторным пропусканием через реакционную зону. Е. Р.

20290 П. **Способ производства ненасыщенных углеводородов** (Procédé pour lá fabrication d'hydrocarbures non saturés) [Chemische Werke Hüls G. m. b. H.]. Франц. пат. 1033189, 8.07.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 3010 (нем.)]

Ненасыщенные углеводороды, в частности C_2H_2, получают действием электрич. дуги на насыщ. углеводороды. Анодом является Cu или Cu-содержащий сплав. В. К.

20291 П. **Способ отщепления хлора от хлорпроизводных высших алканов.** **Готшалль, Вельде** (Verfahren zur Entchlorung von Chlorderivaten hochtmolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe. Gottschall Wilhelm, Velde Hermann) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 887806, 27.08.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 5, 1185—1186 (нем.)]

Отщепление Cl от хлорпроизводных алканов, содержащих > 15 атомов C, производят пропусканием их при повышенной т-ре над SiO_2-или Al_2O_3-катализатором. Расщепление, полимеризация и изомеризация уменьшаются, если применяют катализаторы, предварительно подвергнутые спеканию. Т-ру спекания снижают прибавлением щел. соединений, которые затем отмывают. Мягкий парафин с т. кип. 300—400° хлорируют до содержания Cl 20%. Хлорированный продукт пропускают над силикагелевым катализатором (со средним размером пор) со скоростью 0,2 *л* жидкого в-ва на 1 *л* катализатора в 1 час. При 250° с неспеченным катализатором получают продукт с иодным числом (ИЧ) 22 и содержанием Cl 1%, который при перегонке дает следующие фракции: до 300° — 7,4%, 300—400°— 66%, выше 400° — 26,6%; при пропускании в-ва над катализатором при 350° получают продукт с ИЧ 13,5, содержание Cl 0,8%, который при перегонке дает фракции с т-рой кипения: до 200°—19,2%, 300—400° 43,7% и выше 400°—5,3%. В. К.

20292 П. **Галоидированные парафины** (Halogenated petroleum waxes) [Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 694004, 8.07.53 [Petroleum, 1954, **17**, № 2, 74 (англ.)]

Парафин с т. пл. 82,5—91° и средним мол. в. 525—1000 подвергают хлорированию или фторированию на 20—60%. Из этого продукта можно получить водн. эмульсию, добавляя в качестве эмульгатора неполный эфир многоатомного спирта и одноосновной карбоновой к-ты, напр. сорбита и олеиновой к-ты. Можно также добавлять смачивающие поверхностноактивные катионоиды, напр. амины или амиды. Приводится чертеж аппарата. Е. П.

20293 П. Получение галоидопроизводных. **Райдон, Ландауэр** (Manufacture of organic halide compounds. Rydon H. N., Landauer S. R.) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 698699, 21.10.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 3, 226 (англ.)]

Органические в-ва, содержащие спиртовые ОН-группы, в частности, алифатич., циклоалифатич. или ненасыщ. алифатич. спирты подвергают действию галоидоводорода, галогенидов щел. металлов или аммония в присутствии алкил-, алкарил- или арилфосфатов (в жидкой фазе при кипении) с образованием галогенидов исходных соединений. C_4H_9Cl с выходом 76% получают при пропускании в течение 1,5 час. сухого HCl-газа через смесь из 31 *г* $(C_6H_5)_3PO_4$ и 7,4 *г* бутанола в безводн. условиях при слегка повышенной т-ре и последующей перегонке смеси. Е. Р.

20294 П. Ненасыщенные перхлорсоединения. **Ладд, Сарджент** (Unsaturated C_6Cl_6. Ladd Elbert C., Sargent Herbert) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2688043, 31.08.54

Вещества эмпирич. ф-лы C_6Cl_6 получают при энергичном перемешивании гексахлорпропилена с 1,5 *моль-экв* H_2 в отсутствие щелочи и в присутствии 0,1—1,0 *г* (на 1 моль гексахлорпропилена) катализатора гидрирования до тех пор, пока не образуется ненасыщ. красное в-во эмпирич. ф-лы C_6Cl_6. В-во кристаллизуется из смеси ацетона с *н*-гексаном в виде коричнево-красных игл с т. пл. 149—150°. В. К.

20295 П. Усовершенствованный способ производства винилхлорида (Procédé perfectionné de fabrication de chlorure de vinyle) [Société Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly S. A.]. Франц. пат. 1039524, 7.10.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 6, 1122 (франц.)]

Смесь C_2H_2 и HCl-газа, которая может содержать Cl_2 перед контактированием с ртутным катализатором предварительно пропускают над катализатором, состоящим из осажденного или пропитывающего пористый материал хлористого никеля. О. С.

20296 П. Способ получения кислородсодержащих органических соединений. **Гемасмер** (Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen. Gemassmer Alois) [Chemische Verwertungsgesellschaft]. Пат. ФРГ 888094, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 213 (нем.)]

Большое кол-во тепла, выделяющееся при р-ции $CO + H_2$ с олефинами, проводимой при 80—150° под давлением, в присутствии катализаторов легче отводить, если начинать р-цию при низшей т-ре (в пределах заданного интервала). Целесообразно использовать тепло р-ции для завершения ее при более высоких т-рах. Так, напр., начинают р-цию при 100° и кончают при 145°. Через две последовательно соединенные вертикальные трубы длиною 8 *м* и диам. 200 *мм* пропускают 500 *л/час* суспензии, состоящей из 95% угле-водорода с т. кип. 215—252°, содержащего 40% олефинов и 5% катализатора (30% Co/кизельгур). Противотоком к суспензии пропускают 200 *нм³/час* водяного газа под давл. 200 *атм*. В первой трубе поддерживают 135°, а во второй 145°. 95% олефинов превращаются в альдегиды, которые при гидрировании дают спиртовую фракцию с т. кип. 275—305°. Б. М.

20297 П. Способ получения разветвленных алифатических кислородсодержащих соединений. **Нинбург, Гемасмер** (Verfahren zur Herstellung verzweigter aliphatischer sauerstoffhaltiger Verbindungen. Nienburg Hans Jürgen, Gemassmer Alois) [Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m. b. H.]. Пат. ФРГ 888687, 3.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 211 (нем.)]

Для получения разветвленных алифатич. О-содержащих соединений оксосинтезом применяют в качестве исходных в-в такие олефины, у которых при одном из атомов С при двойной связи нет атомов Н, а при втором атоме С имеется по крайней мере один атом Н, напр. изобутилен (I) или триметилэтилен. При этом группа CHO присоединяется исключительно к атому С, имеющему Н. 1180 ч. I насыщают при 100° смесью равных объемов $CO + H_2$ под давл. 150 *атм* во вращающемся автоклаве, в присутствии 30 ч. катализатора (30% Co/кизельгур). Удаляют избыток $CO + H_2$ и гидрируют продукт при 180° и 200 *ат*. Получают 81,3% 3-метилбутанола-1, т. кип. 129—131°; в остатке высококипящие продукты конденсации альдегидов. Присутствия 2,2,2-триметилэтанола не установлено. Б. М.

20298 П. Способ получения кислородсодержащих органических соединений (Procédé de synthèse de composés organiques oxygénés) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1041838, 27.10.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 212 (нем.)]

О-содержащие органич. соединения получают р-цией олефинов с CO и H_2 в жидкой фазе в присутствии 0,1—5% (в расчете на объем олефина) водн. р-ра соли металла группы Fe ($CoCl_2$, $Co(CH_3COO)_2$ или $FeCl_3$) с добавлением или без добавления 2% (в расчете на вес олефина) эмульгатора (напр., «тритон Х-100») при 65—232° и 100—300 *ат*; гидрированием образовавшегося соединения получают соответствующий спирт. Смесь 353,2 *г* диизобутилена с р-ром 1,5 *г* $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в 4,5 *мл* воды нагревают со смесью H_2 и CO (1,2 : 1) при 135° и 211 *ат* в течение 5 час.; продукт р-ции, имеющий гидроксильное число 36, карбонильное число 292, число омыления 25, кислотное число 2,3, гидрируют на Ni-кизельгуровом катализаторе (содержащем 60% Ni) при 177° и 190 *ат* в течение 12 час., разгоняют и получают спирт C_9, выход 64%. Аналогично из смеси 359 *г* диизобутилена и р-ра 2,48 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 15 *мл* воды образуется в-во с гидроксильным числом 0, карбонильным числом 233, числом омыления 42 и кислотным числом 27,5, гидрированием которого получают продукт, содержащий 50 мол.% спирта C_9. По ученные спирты применяют в качестве р-рителей, антипенных в-в, а также для получения пластификаторов, моющих в-в и др. А. Е.

20299 П. Каталитическое гидрирование окиси углерода (Catalytic hydrogenation of carbon monoxide) [Ruhrchemie A.-G. and Lurgi Ges. für Warmetechnik G. m. b. H.]. Австрал. пат. 156483, 27.05.54

Способ каталитич. гидрирования CO для получения продуктов, включающих не менее 30% О-содержащих соединений, осуществляют пропусканием смеси газов, содержащих CO и H_2, над неподвижным Fe-катализатором при давл. $>$ 5 *ат*. Катализатор готовят в виде частиц, ширина (или диаметр) которых должна быть $<$ 2 *мм*, при возможно меньшей толщине. В. К.

20300 П. Получение спиртов. **Пистор** (Verfahren zur Herstellung von Alkoholen. Pistor Hans Joachim) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 885538, 6.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 4, 881 (нем.)]

Метод получения алифатич. спиртов, напр. изобутилового спирта, гидрированием CO, заключающийся в том, что в реактор вводится пропионовый альдегид, пропионовая к-та или ее эфиры со спиртами, содержащими менее 4 атомов С в молекуле, или соответствующие производные, полученные из этих спиртов. Эти соединения могут вводиться в реактор в чистом виде или в смеси с низкомолекулярными спиртами. Т-ра р-ции 350—500°, давл. 200—800 *атм*. Катализаторы р-ции, обычно применяемые для гидрирования CO, напр. хромат цинка. Е. Р.

20301 П. Способ получения диэтиленгликоля. Дитрих, Веттер (Verfahren zur Herstellung von Diäthylenglykol. Dietrich Wilhelm, Wetter Fritz). Пат. ГФР 890642, 21.09.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 42, ii 759 (англ.)]

Диэтиленгликоль получают р-цией смеси воды и этиленгликоля менее чем с эквимолекулярным кол-вом окиси этилена при pH ~ 4. В. К.

20302 П. Получение пентаэритрита. Кадуэлл, Шмуцлер (Preparation of pentaerythritol. Cadwell Leonard E., Schmutzler Alfred F.) [American Cyanamid Co.] Пат. США 2711431, 21.06.55

Пентаэритрит получают постепенным введением нитрила молочной к-ты в перемешиваемый щел. водн. р-р CH_2O при 0—60°. До завершения р-ции поддерживают pH 7—12, затем нейтрализуют р-р и выпаривают воду до получения кристаллич. пентаэритрита. В. К.

20303 П. Получение ацетиленовых алкоголей. Галиценстейн, Вулф (Manufacture of acetylenic alcohols. Galitzenstein Eugen G., Woolf Cyril) [The Distillers Co., Ltd]. Канад. пат. 496630, 6.10.53

Ацетиленовые спирты (I) получают введением C_2H_2 в безводн. дисперсию алкоголята щел. металла (II) (полученного со спиртом из группы одноатомных первичных и вторичных насыщ. спиртов (III), с 4—6 атомами С, обладающего растворимостью в воде, не превышающей 15 вес. % при $\sim$20°) в инертном органич. р-рителе (напр., с т. кип. не менее, чем на 50° превышающей т-ру кипения спирта) при т-ре от —15 до +10° и добавлением кетона (IV) к ацетилениду, полученному в 1-й стадии, при непрерывном введении C_2H_2 в смесь при т-ре от —15 до +10°. К реакционной смеси, содержащей алкоголят ацетиленового спирта, добавляют воду и экстрагируют с помощью III. Регенерируют II добавлением III к водн. р-ру гидроокиси щел. металла и возвращают его в цикл после обезвоживания. В качестве II применяют алкоголят К. Н. С.

20304 П. Термический метод получения простых и сложных виниловых эфиров (Verfahren zur thermischen Herstellung von Vinylestern und -äthern) [Dr. Alexander Wacker Ges. für elektrochemische Industrie G. m. b. H.]. Швейц. пат. 291504, 16.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 40, 9137 (нем.)]

Органические к-ты и спирты присоединяются к ацетилену в присутствии пористых носителей, пропитанных р-рами солей металлов. Пропитанный материал слегка просушивается с поверхности и затем окончательно в реакционной печи горячими газами. Таким образом достигается выкристаллизовывание металлич. соли на поверхности носителя. Напр., крупинки активированного угля (3 *мм*) пропитывают р-ром уксуснокислого цинка, подсушивают с поверхности и затем при 100 —150° обрабатывают в атмосфере N_2, после чего применяют для получения винилацетата. Продолжительность работы катализатора более 3000 час. А. Б.

20305 П. Усовершенствование способа получения винилацетата (Perfectionnements á la préparation de l'acétate de vinyle) [The British Oxygen Co. Ltd. Soc. Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly. Soc. An.). Франц. пат. 1077237, 5.11.54 [Ind. Chim., 1955, 42, № 456, 219 (франц.)]

Действуют ацетиленом на CH_3COOH в присутствии нерастворимого катализатора, получаемого (без выделения) действием р-ра BF_3 или H_2SO_4 в CH_3COOH на р-р HgO в CH_3COOH. В. К.

20306 П. Способ получения альдегидов и кетонов из соответствующих спиртов. Оппенауэр (Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und Ketonen aus den entsprechenden Alkoholen. Oppenauer R.) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 5632, 11.10.54

Первичные или вторичные спирты окисляют до соответствующих альдегидов или кетонов сложными эфирами хромовой к-ты, напр. ее *трет*-бутиловым эфиром. В частности, указано проведение окисления в безводн. р-рителях при —50 до +200° в присутствии избытка окислителя, а также *трет*-алкоголятов щел. или щел.-зем. металлов. Образующиеся при окислении Cr-комплексы альдегидов или кетонов разлагают при помощи кислотных агентов, могущих обладать восстанавливающим действием. 20%-ный р-р 2ч. *трет*-бутилкарбинола (I) в C_6H_6 встряхивают при 20° с насыщ. водн. р-ром 1 ч. CrO_3, интенсивно-красный бензольный р-р декантируют, сушат встряхиванием с безводн. Na_2SO_4. К полученному р-ру добавляют в течение 30 мин. при перемешивании и охлаждении водой 50% рассчитанного кол-ва $C_6H_5CH_2OH$, через 12 час. реакционную смесь нагревают $\sim$6 час. при 50°, охлаждают, недолго встряхивают с 5%-ной H_2SO_4, содержащей 5% $FeSO_4$ и перегонкой выделяют C_6H_5CHO, выход 87—94%. К р-ру 15 *г* CrO_3 в смеси 350 *мл* CCl_4 и 25 *мл* I, высушенному Na_2SO_4, добавляют в один прием 30 *г* олеилового спирта, через 5 час. нагревают 4 часа при 50—60° до израсходования 7,5 *г* CrO_3, добавляют 30 *мл* CH_3OH, слабо нагревают до разложения окислителя, встряхивают с конц. р-ром 80 *г* $(COOH)_2$ до обесцвечивания CCl_4-слоя и перегонкой выделяют олеиновый альдегид, выход 78—85%. К р-ру 20 *г* гераниола в 200 *мл* петр. эфира (II) быстро приливают при 0° охлажд. до 0° р-р *трет*-бутилхромата в II, оставляют на ночь при 0°, осадок отсасывают, разлагают разб. H_2SO_4 и водн. р-р извлекают эфиром; р-ры в эфире и II смешивают, промывают и отгонкой р-рителей выделяют 14,3 *г* масла, содержащего цитраль. В р-р 4 *г* CrO_3 в 100 *мл* CCl_4 вводят 6,48 *г* хинина и р-р 6 *г* *трет*-бутилата Al в 50 *мл* CCl_4, оставляют на 12 час. при 23°, добавляют 5 *мл* CH_3OH, через 3 часа нагревают до 30°, встряхивают с 20%-ной H_2SO_4 до обесцвечивания CCl_4-слоя, р-р в H_2SO_4 подщелачивают до pH 10, добавляют немного CH_3OH и фильтруют, упаривают фильтрат и извлекают эфиром; удаляют р-ритель и выделяют хининон, выход 1,86 *г*, т. пл. 104—108° (из бзн. с эф.). И. Х.

20307 П. Способ получения акролеина. Шульц, Вагнер (Verfahren zur Herstellung von Acrolein. Schulz Hermann, Wagner Hans) [Deutsche Gold- und Silber-scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 888095, 31.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 12, ii 759 (англ.)]

Акролеин получают пропусканием смеси эквимолярных кол-в паров CH_2O и CH_3CHO над катализатором, приготовленным пропиткой активированной SiO_2 Na-силикатом. В. К.

20308 П. Получение δ-оксивалерианового альдегида. Блейк, Уайнман (Preparation of δ-hydroxyvaleraldehyde. Blake E. S., Wineman R. J.) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 715771, 22.09.64 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, ii 588 (англ.

Водный р-р 4-оксивалерианового альдегида получают, обрабатывая 2-алкокситетрагидропиран (I) при 25—130° 0,01—0,5 н. водн. минер. к-той, взятой в таком кол-ве, чтобы на каждый моль I приходилось не менее 5 молей H_2O, в течение времени, достаточного для превращения I в 4-оксивалериановый альдегид и одноатомный спирт, содержащий то же число атомов С, что и алкоксильная группа в I. Б. Ф.

20309 П. Концентрирование водного раствора метакролеина. Хаулетт, Арчер (Concentration of aqueous methacrolein solution. Howlett J., Archer H. R.) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат.

707992, 28.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 12, ii759 (англ.)]

Водные р-ры метакролеина, имеющие pH 5—8 перегоняются при 200—400 *мм* рт. ст. в аппаратуре, детали которой, соприкасающиеся с парами, не должны загрязнять конденсат ионами Fe. Аппаратура для перегонки может изготавливаться из нержавеющей стали, монель-металла, Al, фарфора или пластмасс, а к конденсату или флегме можно добавлять гидрохинон. С. Ш.

20310 П. Хлорирование ацетальдегида. Кейв, Хадделенд (Process of chlorinating acetaldehyde. Cave William T., Haddeland George E.) [Shawinigan Chemicals Ltd]. Канад. пат. 499741, 2.02.54

Процесс непрерывного хлорирования ацетальдегида (I) взаимодействием I, воды и хлора. На 1 моль I вводят 3,5—4,5 молей H_2O. Процесс ведут в несколько стадий, отличающихся температурным режимом. В качестве исходного вместо I можно применять паральдегид. Первую стадию проводят при т-ре 5—15° (абсорбируется 1,5—1,9 моля Cl на 1 моль I); вторая стадия ведется при т-ре 25—35°. Суммарное кол-во прореагировавшего Cl не должно превышать 2,0 моля (1,9—2,2) на 1 моль исходного I, причем в течение 2-й стадии должно поглощаться не менее 0,1 моля Cl. Затем при непрерывном пропускании хлора т-ру повышают до 65—75° и до 80—90°. В течение последних двух стадий абсорбируется 0,4—1,0 моля Cl на 1 моль I. Конечное содержание дихлорацетальдегида в реакционной массе не должно превышать 3%. Первые 2 стадии хлорирования ведут непрерывно, затем процесс ведут периодически. Хлор вводят с такой скоростью, с какой только возможно его поглощение. Я. Ш.

20311 П. Способ получения α-оксимасляных альдегидов. Хаймел, Эдмондс (Process for production of alpha-hydroxybutyraldehydes. Himel Chester M., Edmonds Lee O.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2683176, 6.07.54

Диолы общей ф-лы $R_2C = C(R)C(R)(OH)CH_2OH$ (R — атомы H или алкилы, общее кол-во атомов C которых не должно превышать 6) обрабатывают Pd/C при 10—170° и пониженном давлении, причем в температурном интервале ниже 90° — в присутствии H_2. Я. К.

20312 П. Отделение спиртов и других примесей от кетонов. Дил, Финч (Separation of alcohols and other impurities from ketones. Deahl Thomas J., Finch Harry de V.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2701264, 1.02.55

Для отделения ациклич. монокетонов от соответствующих спиртов с близкой т-рой кипения смесь паров этих в-в пропускают через дегидрирующий катализатор при 200—550° и давл. от 1 до 7 *ат*. Спирты превращаются в кетоны с тем же числом углеродных атомов; исходные кетоны при этом существенно не изменяются; далее их разделяют ректификацией. Б. М.

20313 П. Синтез карбоновых кислот. Кофман (Synthesis of carboxylic acids. Coffman Donald Drake) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2687432, 24. 08 54

Карбоновые к-ты получают р-цией органич. в-в, не содержащих в открытой цепи непредельных C — C-связей и имеющих атом H, связанный с C, с CO в присутствии свободных OH-радикалов в водн. среде (⩽100 вес. ч. воды на 1 вес. ч. органич. в-ва). Б. Ф.

20314 П. Способ получения карбоновых кислот с разветвленной цепью. Мосбруггер, Небер, Рейбниц (Verfahren zur Überführung von Ketonen in verzweigtkettige Carbonsäuren mit der gleichen Kohlenstoffzahl oder deren Derivate. Moosbrugger Max, Neber Max, Reibnitz Bruno V.) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 888100, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 45, 10372 (нем.)]

Карбоновые к-ты (I) с разветвленной цепью атомов C, их эфиры или амиды получают действием Cl_2 или Br_2 на алифатич. кетоны с числом атомов C ⩾ 4, содержащие не менее одной CH_2-группы рядом с карбонильной группой, напр. $CH_3COC_2H_5$, $(C_2H_5)_2CO$, $(C_3H_7)_2CO$, $(C_4H_9)_2CO$, стеарон, пальмитон или аналогичные кетоны; при этом в каждую молекулу кетона вступает ⩾2 атомов галоида. На полученный продукт действуют ⩾ 3 молями щелочи. Для получения I р-цию проводят в водн. среде, в случае сложных эфиров — в спирте. При получении амидов вместо щелочи применяют NH_3, первичные или вторичные амины. Соли щел. металлов I, содержащих 10—20 атомов C, являются хорошими мылами для стирки. I также являются заменителями жирных к-т, напр. при пилировании мыла. Б. Ф.

20315 П. Способ получения жирных кислот или их щелочных солей расщеплением эфиров. Бюхнер (Verfahren zur Herstellung von fettsauren Alkalisalzen oder freien Fettsäuren durch Spaltung von Estern. Büchner Karl) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 895900, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 12, 2708 (нем.)]

Жирные к-ты или их соли получают щел. плавкой эфиров жирных к-т при начальном давл. 1 *ат* и выше (чаще 5—20 *ат*). Для нейтр-ции кислотной и дегидрирования спиртовой компоненты эфира применяют соответствующие кол-ва едких щелочей. Напр., сплавляют 500 ч. изоамилацетата и 235 ч. NaOH, поднимая т-ру до 329°, при начальном давлении N_2, равном 20 *ат*, и максим.— 103 *ат*. Получают 724 ч. плава, добавляют такое же кол-во 89%-ной H_3PO_4 и подвергают фракционированию. До 121° получают 39 ч. уксусной к-ты (77%-ной), до 147° — 18 ч. пропионовой к-ты, до 164% — 29 ч. масляной к-ты. Я. Ш.

20316 П. Способ получения ненасыщенных жирных кислот. Марцин (Verfahren zur Herstellung ungesättigter Fettsäuren. Marzin Adolf). Пат. ГДР 7410, 3.06.54

Ненасыщенные жирные к-ты (I) получают хлорированием насыщ. жирных к-т (II) (в частности, получаемых окислением парафинов) или их смесей и последующей обработкой небольшим избытком связующих хлор средств (напр., щелочами) при т-ре выше 250° в отсутствие или присутствии катализаторов ($ZnCl_2$, Zn-пыль и др.). Отщепление атомов хлора или соответственно образовавшихся OH-групп производят в 2 стадии, причем в 1-й стадии поддерживают т-ру ниже 250°, а во 2-й стадии 270—360°. Дегидратацию производят под давлением или без давления в присутствии или отсутствие каталитически действующих водоотщепляющих средств. I получают также, если обрабатывать II, в виде их сложных эфиров водоотнимающими средствами, напр. силикагелем, глиноземом, силикатом магния и пр. при т-рах ∼300° и выше. Добавка кислых катализаторов (фталевого ангидрида, щавелевой к-ты и др) при указанных т-рах также приводит к отщеплению воды и образованию I. Степень хлорирования I определяет число образующихся в конечном продукте двойных связей. В случае II хлорируют до поглощения 2—3 атомов хлора на 1 молекулу жирной к-ты. При более высокой степени хлорирования наряду с II образуются заметные кол-ва твердых продуктов полимеризации. Фракцию смеси II, полученную окислением парафинов и имеющую кислотное число (КЧ) 220, число омыления (ЧО) 232, иодное число (ИЧ) 5, гидроксильное число (OH-Ч) 3, кетонное число 7, что соответствует длине цепи от C_{10} до C_{20}, обрабатывают при освещении и т-ре 40—50° хлором до содержания 26,3% Cl. 150 ч. этого продукта обрабатывают в автоклаве при 150° в тече-

XUM

ние 8 час. 700 ч. р-ра NaOH, содержащего 100 ч. твердого NaOH, нагревают в течение 4 час. при 280° и после охлаждения обрабатывают равным объемом этанола и экстрагируют легким бензином около 5 ч. неомыленного продукта. Этанол отгоняют и выделяют I, имеющие КЧ 227,3; ЧО 230,5; ИЧ 89,4; ОН-Ч 3,5. Смесь II с длиной цепи $C_{12}-C_{14}$ (КЧ 240, ЧО 246; ИЧ 5, ОН-Ч 0; кетонное число 4,5) хлорируют при освещении и т-ре 40—50° до содержания 24,6% Cl. 300 ч. этого продукта обрабатывают в автоклаве при 200° в течение 8 час. 1200 ч. р-ра NaOH (содержащего 150 ч. твердой NaOH) и получают к-ту с КЧ 212; ЧО 264,3; ИЧ 78; ОН-Ч 96,7; Cl 0,5%. 100 ч. этой к-ты обрабатывают 50% р-ром NaOH и высушивают при пропускании тока перегретого воздуха или азота; с целью удаления неомыленной к-ты через массу, нагретую до 360°, в течение 3 час. пропускают перегретый водяной пар (получают 7,3 ч.). Затем через охлажденную массу пропускают влажный водяной пар и из водн. р-ра выделяют 92 ч. I, которую перегоняют при 2 *мм*. Для нее КЧ 271; ЧО 274, ИЧ 89, ОН-Ч 0, Cl 0%. Приведены также другие примеры. Ц. Г.

20317 П. Окисление предельных углеводородов (Oxidation of paraffins) [Ruhrchemie A.-G.]. Австрал. пат. 162278, 21.04.55

Предельные углеводороды окисляют нитросерной к-той, содержащей 80—85% H_2SO_4, без использования нитрозных газов. Б. Ф.

20318 П. Способ получения чистой безводной уксусной кислоты. Виммер (Verfahren zur Gewinnung reiner wasserfreier Essigsäure aus wasserhaltiger, insbesondere roher, aus Acetylen gewonnener Essigsäure. Wimmer Josef) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 911492, 17.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11046 (нем.)]

Выделение чистой безводн. CH_3COOH (I) из водной, в особенности из сырой к-ты, получаемой из ацетилена, путем азеотропич. перегонки. Азеотропобразователь вновь используют после отделения воды и промывки водн. I (> 50%) от примесей, в особенности от метилацетата. В качестве азеотропных добавок используют соединения, образующие с водой смеси, кипящие > 57°, напр. хлорпроизводные углеводородов, бензин и, особенно, бензол. Л. Б.

20319 П. Технический способ получения уксусной кислоты из окиси углерода и метанола. Попп (Verfahren zur technischen Herstellung von Essigsäure aus Kohlenoxyd und Methanol. Popp Bernd). Швейц. пат. 295657, 16.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 214 (нем.)]

Уксусную к-ту получают взаимодействием CO и CH_3OH в присутствии катализаторов, напр. триэтилфосфата, при 350—400° в реакторе, внутренние стенки которого состоят из Cr-Al-Si-сплава, напр. (указаны весовые части) Cr — 24, Al — 3, Si — 1, Mn — 0,5, Mo — 0,5, C — 0,8, или покрыты им. Благодаря этому на внутренней поверхности стенок образуется тонкий графитовый слой. Б. М.

20320 П. Способ получения производных замещенной малоновой кислоты. Рунге, Тёйбель, Кюнханс (Verfahren zur Herstellung von substituierten Malonsäurederivaten. Runge Franz, Teubel Johannes, Kühnhanss Gerhard). Пат. ГДР 8600, 15.11.54

Способ получения указанных в-в отличается тем, что алифатич. нафтеновые или смешанные ароматич.-алифатич. карбоновые к-ты, их хлорангидриды или эфиры вводят в р-цию с оксалилхлоридом (I) при повышенной т-ре и, в случае надобности, под давлением. 21,3 *г* хлорангидрида изомасляной к-ты нагревают 6 час. при 150° в автоклаве с 25,4 *г* I. Реакционную смесь подвергают фракционированной перегонке. Наряду с исходными в-вами получают 14 *г* (41%) дихлорангидрида диметилмалоновой к-ты, т. кип. 160—165°. 29,3 *г* хлорангидрида циклогексанкарбоновой к-ты и 25,4 *г* I кипятят 10 час. с обратным холодильником. Перегонкой наряду с исходными в-вами выделяют 34,5 *г* (82%) дихлорангидрида циклогексан-1,1-дикарбоновой к-ты, т. кип. 95—97°/11 *мм*. В. К.

20321 П. Способ получения *цис, цис*-муконовой кислоты и ее производных. Зиггель, Шпенглер (Verfahren zur Herstellung von cis-cis Muconsäure and deren Derivaten. Siggel Erhard, Spengler Günther) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 870096, 9.03.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 22, 4962 (нем.)]

Цис, цис-муконовую к-ту (I) и ее производные получают окислением пирокатехина и его производных O_3-содержащими газами с небольшой конц-ией O_3 или его р-рами лучше при т-ре ниже +20° (в особенности при —20°), а также в присутствии в качестве катализаторов металлов I, II, III, V и VIII групп периодической системы или их органич. или неорганич. соединений. В охлажденный до —20° р-р пирокатехина в абс. спирте вводят каждую минуту 5 *л* воздуха с 6,4 *мг* O_3, после 52 мин. пропускания воздуха получают I, выход 87% (считая на O_3), т. пл. 187°. Аналогично из гомопирокатехина получают метилмуконовую к-ту. В других примерах описано применение в качестве катализаторов: HgO, V_2O_5, AgOH, Hg + Pd-черни, Co-ацетата. Описано превращение I в *транс*-форму. I и ее производные применяют в качестве промежуточных продуктов для пластич. масс. В. У.

20322 П. Получение амидов. Котл, Янг (Preparation of amides. Cottle Delmer L., Young David W.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2711415, 21.06.55

В способ получения амидов карбоновых к-т конденсацией органич. монокарбоновых к-т с 2—21 атомами C с первичным или вторичным амином (производным алифатич. или ароматич. углеводорода, фенола или тиофенола) вводится улучшение, состоящее в проведении р-ции в присутствии борной к-ты в качестве катализатора. Б. Ф.

20323 П. Способ очистки N-диметилацетамида. Ларсон (Process for purifying N-dimethylacetamide. Larson R. J.) [Chemstrand Corp.]. Англ. пат. 707783, 21.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 11, ii631 (англ.)]

N-диметилацетамид (I) перегоняют в спец. аппарате (приведены его описание и рисунки), пары I конденсируют при т-ре > 90°, но ниже т-ры кипения I, отводя диметиламин. Полученный продукт содержит < 0,01% диметиламина или еще меньше, если конденсацию паров I производят при т-ре > 110°. В. К.

20324 П. Производство амидов. Елинек (Production of amides. Jelinek Charles F.) [General Aniline and Film Corp.]. Канад. пат. 505782, 14.09.54

Амиды или тиоамиды получают р-цией алкоксизамещ. ацеталя (I) с NH_4-полисульфидом или со смесью S с NH_4OH или с первичным, а также вторичным амином. В частности, амиды получают р-цией I с NH_4-полисульфидом в водн. среде или р-цией I со смесью NH_4OH и S; тиоамиды получают р-цией I со смесью S и амина, обладающего активным атомом H, в отсутствие воды. Б. Ф.

20325 П. Непрерывный способ производства амидов. Глан, Страттон (Continuous process for the manufacture of amides. Glahn William H. von Stratton Charles H.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2694072, 9.11.54

Способ произ-ва амидов карбоновых к-т состоит в непрерывном пропускании в реакционную зону карбоновой к-ты и первичного или вторичного амина

XUM

(в примерно эквивалентных кол-вах), жидкого третичного амина и агента конденсации (PCl_3 или $POCl_4$) в инертной атмосфере. После завершения р-ции продукты непрерывно удаляют из зоны р-ции. Б. Ф.

20326 П. Синтезы пептидов и замещенных амидов. Вон (Syntheses of peptides and substituted amides. Vaughan James R., Jr) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2710857, 14.06.55

Способ получения амидов взаимодействием соединений, содержащих аминогруппу, способную к ацилированию, со смешанным ангидридом N-ацилированной аминокислоты, заключающийся в том, что применяют смешанные ангидриды насыщ. алифатич. к-т, имеющие разветвление углеродной цепи в α- или β-положении и содержащие 4—7 атомов С. Б. Ф.

20327 П. Способ получения азотсодержащих продуктов конденсации альдегидов и аммиака. Роттиг (Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten aus Aldehyden und Ammoniak. Rottig Walter) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 912864, 3.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 3019 (нем.)]

Альдегиды содержащие ⩾ 2 атомов С (или смеси этих альдегидов) вводят в р-цию с избытком NH_3 без катализатора при 20—100° в присутствии р-рителя, дающего азеотроп с водой, не участвующего в р-ции и не обладающего спиртовым характером (в частности легкокипящего углеводорода), воду, выделяющуюся при р-ции, отгоняют. Напр. пропионовый и масляный альдегид нагревают с гидрированной фракцией углеводородов, содержащих 6 атомов С, и пропускают NH_3. Наряду с 25% этилметилакролеина и 30% замещ. пиридинов образуется ~ 30% смол, пригодных для пресс-масс. Б. Ф.

20328 П. Производные мочевины. Уоллингфорд, Джонс (Ureas. Wallingford Vernon H., Jones David M.) [Mallinckrodt Chemical Works]. Канад. пат. 502651, 18.05.54

Способ получения цианацетилмочевины взаимодействием щел. солей циануксусной к-ты и мочевины с уксусным ангидридом в безводн. условиях. К смеси NaCN и $ClCH_2COONa$ в водн. р-ре добавляют мочевину (в частности, диметилмочевину) и минер. к-ту (в частности, H_2SO_4) в таком кол-ве, чтобы часть присутствующего цианацетата натрия превратить в свободную циануксусную к-ту. Водн. р-р упаривают до практически безводн. плава и обрабатывают его уксусным ангидридом, причем образуется цианацетилмочевина (в частности, цианацетилдиметилмочевина). Е. К.

20329 П. Низшие алкильные эфиры диметилолмочевины. Уэст (Lower alkyl ethers of dimethylol urea. West Herbert J.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 506584, 19.10.54

Способ получения низших алкильных эфиров диметилолмочевины (I) взаимодействием диметилолмочевины (II) с алифатич спиртом и к-той (способной образовывать нерастворимые соли с металлами) при т-ре ниже 30° и pH < 4 до получения прозрачного р-ра. Затем к-ту нейтрализуют растворимым соединением металла, удаляют нерастворимую соль и фильтрат упаривают до достижения т-ры 90°, добавляют толуол и удаляют остаток воды перегонкой при 80°. В частности, описан способ получения I из II и CH_3OH в присутствии щавелевой к-ты, которую осаждают $Ba(OH)_2$ до pH 7,5, и реакционную массу обрабатывают так же, как указано выше. Е. К.

20330 П. Способ производства гидразида малеиновой кислоты. Леви (Procédé de fabrication de l'hydrazide maléique. Levy Robert) [Etat Français]. Франц. пат. 1073931, 30.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 975 (франц.)]

Для получения гидразида малеиновой к-ты (дигидро-1,2-пиридазиндиона-3,6; т. пл. 305°) кипятят не менее 1 часа смесь гидразинсульфата, основания (напр., соды) и малеиновой к-ты или ее ангидрида и водн. р-ре. Осаждается достаточно чистый кристаллич. продукт, который промывают кипящей водой. В. К.

20331 П. Метод получения оксимов (Procédé pour la production d'oximes) [Badische Anilin und Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1067692, 17.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 961 (франц.)]

Метод получения оксимов р-цией водн. р-ров солей нитроалканов или нитроциклоалканов с минер. к-той в присутствии солей, в частности, солей аммония при pH 1,5—3,5. Л. Б.

20332 П. Производство оксимов (Manufactur of oximes) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 710142, 9.06.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 11, ii631 (англ.)]

Оксимы получают с хорошим выходом восстановлением щел. или щел.-зем. солей алифатич. или алициклич. первичных или вторичных нитросоединений металлом, стоящим ниже Sn в ряду напряжений, напр. Zn, Al, Mg или Fe, в присутствии 1—10% (преимущественно 3—5% от стехиометрич. кол-ва) $SnCl_2$ в кислом р-ре. 30 *г* Al и р-р 65 *г* $C_2H_5NO_2$ в 450 *г* 10%-ного водн. NaOH прибавляют при энергичном перемешивании в течение 1 часа при 20° к 90 *г* 50%-ной водн. HCl, содержащей 7 *г* $SnCl_2$. Затем pH смеси доводят до 4 прибавлением 10%-ного водн. NaOH, экстрагируют смесь C_6H_6, экстракт перегоняют. Получают 44 *г* ацетальдоксима. Б. Ф.

20333 П. Усовершенствования в производстве алкилнитрата (Perfectionnements à la fabrication d'un nitrate d'alcoyle) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1039245, 6.10.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 6, 1115 (франц.)]

Предлагается способ получения изопропилнитрата, устраняющий взрывоопасность и заключающийся в прямом нитровании изопропанола. Р-цию проводят при кипении в струе инертного газа, непрерывно удаляя летучие продукты. HNO_3 и спирт раздельно вводят в реакционную смесь, содержащую некоторое кол-во мочевины, способной разрушить HNO_2. Мочевина вводится с HNO_3 или изопропиловым спиртом. О. С.

20334 П. Производные альдоновой кислоты (Aldonic acid derivatives) [Poor and Co.]. Австрал. пат. 156198, 6.05.54

Вещества, растворимые в подкисленных р-рах $ZnSO_4$, получают смешением тиомочевины, альдоновой к-ты и ZnO в присутствии воды и нагреванием смеси до получения вязкости 75—77 сек., после чего продукт р-ции сушат. Указанную вязкость определяют пипеткой на 100 *мл*, калибрированной так, чтобы 100 *мл* воды при 20° вытекало из нее за 45 сек. В. У.

20335 П. Способ получения азотсодержащих соединений. Бестиан (Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Verbindungen. Bestian Herbert) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 870557, 16.03.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 35, 7982 (нем.)]

На производные этиленимина, содержащие у атома N группу, способную восстанавливаться, действуют водородом в присутствии катализаторов гидрирования, в частности металлов VIII группы периодической системы, целесообразно в присутствии р-рителей или разбавителей. β-Этилениминпропионитрил при 6—8-часовом нагревании в автоклаве при 40—50° и 20—100 *ат* в присутствии скелетного Ni и CH_3OH дает N-(γ-аминопропил)-этиленимин, т. кип. 61—62°/19 *мм* наряду с ди-γ-этилениминопропиламином, т. кип. 82°/0,2 *мм*, который с к-тами или с образующими к-ты в-вами образует растворимый или не растворимый в воде полимеризат. β-Этилениминоэтилметилкетон (получаемый присоединением этиленимина к метилви-

нилкетону) дает β-этилениминоэтилметилкарбинол, т. кип. 82—84°/15 *мм*, N-бутенилэтиленимин (о получении см. герм. пат. 830048, Chem. Zbl., 1952, 7256) дает *н*-бутил- и изобутилэтиленимин, т. кип. 95—107°. В-ва могут применяться в качестве полупродуктов или вспомогательных материалов в произ-ве пластич. масс, текстиля и бумаги. См. РЖХим, 1955, 35719. В. К.

20336 П. Способ получения акрилонитрила и аппарат для осуществления способа (Procédé et appareil pour préparer le nitrile acrylique) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Франц. пат. 1076167, 25.10.54 [Ind. chim., 1955, **42,** № 456, 216 (франц.)]

В аппарате циркулирует катализатор (древесный уголь пропитанный щелочью) и смесь газов C_2H_2 + + HCN, получающаяся действием электрич. дуги на смесь CH_4 и N_2. Инертный газ (N_2) вводится отдельно. В. К.

20337 П. Способ очистки акрилонитрила (Procédé de purification du nitrile acrylique) [Soc. Industrielle des Derives de l'Acetylène S.I.D.A.]. Франц. пат. 1077172, 4.11.54 [Ind. chim., 1955, **42,** № 456, 216 (франц.)]

Неочищенный акрилонитрил обрабатывают NOCl. Примеси ацетиленовых соединений при этом превращаются в устойчивые нитрозохлорпроизводные, которые легко отделяются перегонкой. В. К.

20338 П. Ненасыщенные нитрилы (Unsaturated nitriles) [The Distillers Co. Ltd]. Австрал. пат. 159149, 14.10.54

Ненасыщенные нитрилы получают окислением в-ва общей ф-лы $CH_3C(R) = CHR'$ (где R и R' — H или алкил) над катализатором при т-ре, достаточной для образования газообразной смеси, содержащей соответствующий α,β-ненасыщ. альдегид. Полученную смесь обрабатывают NH_3 и O_2 в присутствии другого катализатора и при т-ре, достаточной для образования соответствующего нитрила. Б. Ф.

20339 П. Нитрилы из продукта присоединения хлористого нитрозила к изобутилену. Прилл (Nitriles from Isobutylene-Nitrosyl Chloride Adduct. Prill Erhard J.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 508082, 14.12.54

Способ получения нитрилов, состоящий в нагревании при атмосферном давлении и т-ре кипения хотя бы одного из компонентов жидкой реакционной смеси, содержащей аддукт изобутилен — хлористый нитрозил, обезвоживающий агент (I), который содержит Cl и образует при гидролизе HCl-(к-ту) и еще другую к-ту, взятый в кол-ве, эквивалентном H_2O, образующейся при р-ции, а также ароматич. гетероциклич. основание в кол-ве, по меньшей мере эквивалентном кол-ву сильных к-т, выделяющихся при взаимодействии I с H_2O, образующейся при р-ции и кол-ву HCl, которое может образоваться из исходного аддукта. Основание может содержать пиридиновое кольцо и углеводородный радикал в одном или обоих α-положениях пиридинового кольца. В частности, указано применение в качестве I $POCl_3$, а в качестве основания — хинолиновой фракции. Н. С.

20340 П. Способ получения динитрилов двухосновных кислот. Литман (Verfahren zur Herstellung von Dinitrilen zweibasischer Carbonsäuren. Littmann Ernst). Пат. ГДР 7291, 3.05.54

Способ получения динитрилов двухосновных карбоновых к-т, содержащих ⩾ 6 атомов C, напр. адипиновой, пимелиновой, себациновой, р-цией алкиленгалогенидов с цианидами щел. металлов отличается тем, что после отгонки применявшегося р-рителя от продукта р-ции остаток экстрагируют дихлорэтаном (I). К кипящему р-ру 130 *г* NaCN в 125 *мл* воды прибавляют по каплям р-р 127 *г* 1,4-дихлорбутана в 400 *мл* спирта, смесь кипятят 10—15 час., а затем упаривают и остаток экстрагируют 200 *мл* I (2 часа, при т-ре кипения). Осадок, остающийся на фильтре после фильтрования экстракта, промывают 50 *мл* I, затем I отгоняют и остаток фракционируют в вакууме. Выход динитрила адипиновой к-ты 87%. В. К.

20341 П. Получение 3-хлор-2-метилбутиронитрила (Procédé de préparation de 3-chloro-2-méthyl-butyronitrile) [American Cyanamid Co.]. Швейц. пат. 291801, 1.10.53 [Chimia, 1953, **7,** № 12, 296 (нем.)]

3-хлор-2-метилбутиронитрил получают действием ClCN на 2-бутен в присутствии нитросоединений в качестве катализатора. М. Л.

20342 П. Разделение веществ, получаемых из продукта присоединения хлористого нитрозила к изобутилену. Прилл (Separation of products obtained from isobutylene-nitrosyl chloride adduct. Prill Erhard J.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 508084, 14.12.54

Для отделения метакрилонитрила (I) от α-хлоризобутиронитрила, находящихся в смеси веществ, образующейся при дегидрохлорировании и дегидратации продукта присоединения NOCl к изобутилену (последнюю р-цию проводят в присутствии уксусного ангидрида и хинолинового дегидрохлорирующего агента), к реакционной смеси добавляют воду и фракционируют образующуюся водн. смесь при атмосферном давлении. Фракцию, перегоняющуюся при 73—77°, делят на водн. и органич. слои, возвращая первый в систему и накапливая второй. Отдельно собирают дистиллат, кипящий между 77—99°. Фракцию 73—77° перегоняют повторно для отделения I от загрязнений. Б. М.

20343 П. Полимеризация изоцианатов. Балон, Штальман (Polymerisation of isocyanates. Balon Walter Jean, Stallmann Otto) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2683144, 6.07.54

Димеры ароматич. изоцианатов получают прекращая р-цию полимеризации ароматич. изоцианатов (протекающую в присутствии третичного фосфинового катализатора) на желательной стадии добавлением к реакционной смеси алкилирующего агента в кол-ве не менее чем стехиометрически эквивалентное кол-ву фосфинового катализатора. В качестве алкилирующих агентов пригодны галоидалкилы, галоидаралкилы, диалкилсульфаты и алкиловые эфиры арил- и циклоалкилсульфоновых к-т. Я. К.

20344 П. Тиокарбамилтиометилкетоны (Thiocarbamyl-thiomethyl ketones) [Wingfoot Corp.]. Австрал. пат. 157424, 22.0?.54

Патентуются N,N-дизамещ. тиокарбамилтиометилкетоны общей ф-лы $R'R''NC(=S)SCH_2R$ (I), где R — остаток кетона, R' и R'' — алифатич. алициклич., аралкильные, фурфурильные или тетрагидрофурфурильные остатки, R' и R'' могут образовывать алициклич. или гетероциклич. кольцо. В-ва ф-лы I могут применяться в качестве ускорителей вулканизации резины. В. К.

20345 П. Способ непрерывного получения сульфамидов. Бродерсен, Кведфлиг (Verfahren zur ununterbrochenen Herstellung von Sulfamiden. Brodersen Karl, Quaedvlieg Mathias) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 4720, 2.09.54

Сульфамиды получают взаимодействием соответствующих сульфохлоридов (I) с NH_3 или аминами таким образом, что в реакционную смесь, циркулирующую по замкнутой системе через охлаждаемый снаружи трубчатый реактор, непрерывно вводят I и NH_3 или амин и непрерывно отводят избыток реакционной смеси по выходе из реактора. Способ в особенности приго-

ХИМ

ден для I, получаемых сульфохлорированием высокомолекулярных парафиновых углеводородов со средней длиной цепи C_{15}. Дана схема установки. И. Х.

20346 П. Производство алифатических ангидридов. Дрейфус, Бонард (Production of aliphatic anhydrides. Dreyfus Henry, Bonard Claude G.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 490870, 24.02.53

Способ произ-ва алифатич. ангидридов каталитич. окислением соответствующих альдегидов газообразным O_2 в присутствии CH_2Cl_2 (I) с одновременной отгонкой образующейся в процессе окисления воды в виде азеотропной смеси (АС) с I; так $(CH_3CO)_2$ получают из CH_3CHO (II) непрерывным введением в реакционную зону I, для возмещения отогнанного с АС, и свежего II, для возмещения окисленного; $(CH_3CH_2CO)_2O$ (III) получают каталитич. окислением CH_3CH_2CHO (IV) при помощи O_2 в колонне. В течение процесса IV вводится в смеси с CH_3CH_2COOH и катализатором в среднюю, а O_2 и I — в нижнюю часть колонны. Образующаяся при окислении вода удаляется в виде АС из верхней части колонны; можно применять рециркуляцию содержимого колонны из нижней части в ее середину; часть возвращаемой жидкости отбирается для выделения из нее III. К. М.

20347 П. Дегидратация малеиновой кислоты. Адамс, Зиити (Dehydration of maleic acid. Adams James F., Zienty Ferdinand B.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2696489, 7.12.54

Способ превращения малеиновой к-ты (I) в ее ангидрид состоит в подаче водн. I в кипящий малеиновый ангидрид и удалении паров воды из паров, выделяющихся из реакционной массы. Кол-во загружаемой водн I должно быть $\leqslant 3$ ч. на 1 ч. удаляемой воды. В. К.

20348 П. Продукты реакций ненасыщенных альдегидов. Смит (Reaction products of unsaturated aldehydes. Smith Curtis W.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 507021, 2.11.54

Способ получения алифатич. соединений с общей ф-лой $(R)_2C(NO_2)CH(OH)CH(R')C(R')_2C(NO_2)(R)_2$ (R — углеводородный радикал, R' — H, галоид или углеводородный радикал), заключающийся в смешении 1 эквивалента ациклич. α, β-ненасыщ. альдегида, содержащего не более 1-кратной C — C-связи, с 2—6 эквивалентами вторичного нитроалкана в присутствии щел. катализатора, причем р-ция проводится в жидкой фазе. В частности, смешивают 1 моль кротонового альдегида с 2—6 мол. 2-нитропропана в присутствии щел. катализатора. Избыток нитропропана удаляют и выделяют из остатка 2,6-динитро-2,5,6-триметил-3-гептанол кристаллизацией. Н. С.

20349 П. Получение алкиламиносульфидов. Мейхан (Preparation of alkyl aminosulfides. Mahan John E.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2689867, 21.09.54

Алкиламиносульфиды общей ф-лы R S R' N (R'') R''' (где R — алкил, содержащий не более 16 атомов C, R' — циклопентилен, циклогексилен или алкилен, содержащий не более 10 атомов C, а R'' и R''' — H, алкилы, арилы, алкарилы или радикалы, которые с азотом могут образовать гетероциклич. кольца, с общим числом атомов C не более 10) получаются взаимодействием 1 моля алифатич. меркаптана структуры R — S —H с 1 молем соединения ф-лы $HOSO_3$ — R'-N(R'') R''' в присутствии щел. реагентов (основных солей, окисей или гидроокисей щел. металлов). Смесь нагревают 10—15 час. при 100—110°, затем 20—30 час. при 110° (но не выше 150°), охлаждают до 15°, добавляют 2 моля щелочи (50%-ный водн. р-р) и отделяют слой масла, представляющего собой аминосульфид, свободный от меркаптана и кислых примесей. Е. Р.

20350 П. Производные амида тиомасляной кислоты. Нисидзе, Фукуда (Thiobutyramide derivatives. Nishijo Shigeya, Fukuda Chotaro) [Sumitomo Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 3672, 3.08.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 8, 5526 (англ.)]

57 г $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH(C_6H_5)CN$ в 150 мл спирта обрабатывают 15 г спирт. р-ра NH_4OH, пропускают несколько часов H_2S и отфильтровывают продукт. Получают 62 г $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH(C_6H_5)CSNH_2$, т. пл. 143—145°; аналогично получают $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH$-(n-Cl C_6H_4)$CSNH_2$ (т. пл. 143—144°), амид 4-пиперидино-2-фенилтиомасляной к-ты (т. пл. 126—129°) и $(CH_3)_2N$-CH_2CH_2CH(o-Cl C_6H_4)$CSNH_2$ (т. пл. 134—136°). Б. Ф.

20351 П. Получение метионингидантоина. Холланд (Preparation of methionine hydantoin. Holland D. O.) [Beecham Research Labs., Ltd]. Англ. пат. 716137, 29.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 5, ii780 (англ.)]

Раствор 0,055 г NaCN и 0,11 г $(NH_4)_2CO_3$ в 25 мл воды разбавляют 25 мл спирта и к нему добавляют 0,55 мл $N(C_2H_5)_3$. После периодич. 10-минутного встряхивания при 20° добавляют 0,05 моля 2-метилтиопропаналя и образовавшуюся смесь или выдерживают 24 часа при т-ре ~ 20° или бурно кипятят с обратным холодильником 15 мин. Концентрированием в вакууме и подкислением сильной к-той выделяют метионингидантоин (5,2'-метилтиоэтилгидантоин) с выходом 90—95%. Продукт легко гидролизуется в метионин. Если вместо NaCN применять HCN, то процесс может быть сделан непрерывным. Б. Ф.

20352 П. Получение полифункциональных соединений. Дженнер (Production of polyfunctional compounds. Jenner Edward L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2700051, 18.01.55

Способ получения полифункциональных соединений, состоящий в р-ции свободных OH-радикалов в водн. р-ре при pH < 7 с алифатич. соединениями (2—12 атомов C), не имеющими кратных C — C связей и содержащими по крайней мере одну из групп: —CN, —COOH, —$CONH_2$, —CO—, —NH_2, —OH. Р-р не должен содержать более 100 вес. ч. воды на 1 ч. алифатич. соединения. Так при р-ции свободных OH-радикалов в водн. р-р при pH < 2 с триметилацетонитрилом (не более 30 вес. ч. воды на 1 вес. ч. нитрила) образуется тетраметиладиподинитрил, выделяемый затем из продуктов р-ции. Н. П.

20353 П. Способ получения дикетена (Verfahren zur Herstellung von Diketen) [Farbenfabriken Bayer]. Швейц. пат. 293428, 16.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9389 (нем.)]

Газообразный кетен без сжижения просасывается ротационным вакуумнасосом, содержащим в качестве запорной жидкости дикетен, полимеризация происходит при 10—50° в насосе и может быть завершена в присоединенной к нему колонне, наполненной дикетоном. Выход > 95%. А. Б.

20354 П. Способы получения силоксанов. Бидо (Processes for the preparation of siloxanes. Bidaud Auguste Florentin) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Канад. пат. 502128, 4.05.54

Проводят р-цию между силаном общей ф-лы R_nSiX_{4-n} и соответствующим спиртом, в частности алифатич. или жирноароматич., взятым в избытке, (в частности не ниже двойного, против теоретического), исходя из ур-ния $R_nSiX_{4-n} + (4-n)R'OH \rightarrow (4-n)HX + R_nSi(OR')_{4-n}$, с последующим (по прекращении выделения галоидного производного) выделением силоксана из реакционной смеси, в частности, путем отгонки всего или большей части избыточного спирта и

отделения силоксанового слоя. Р-цию проводят при повышенной т-ре, в частности между 40° и т-рой кипения взятого спирта при нормальном давлении. Метилсилоксан получают нагреванием метилхлорсилана с CH_3OH (в избытке против стехиометрич. кол-ва, соответствующего числу атомов Cl в силане) при 50—60°. Я. К.

20355 П. Кетосилоксаны. Соммер (Perfectionnements aux cetosiloxanes. Sommer Leo H.) [Dow Corning Corp.]. Франц. пат. 1072504, 14.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 1, 96 (франц.)]

Обрабатывают конц. H_2SO_4 кетоны общей ф-лы $[R'(CH_3)_2Si(CH_2)_n]_2CO$, в которой R — CH_3 или C_6H_5, n = 2—5, затем полученный продукт гидролизуют. В. К.

20356 П. Получение 1,1,3-триалкоксиалканов. Беллрингер, Бьюли (Manufacture of 1:1:3-trialkoxyalkanes. Bellringer F. J., Bewley T.) [Distillers Co. Ltd]. Англ. пат. 713833, 18.08 54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 3, i408—i409 (англ.)]

1,1,3-триалкоксиалканы получают р-цией алифатич. альдегидов, содержащих α,β-этиленовую связь, с алифатич. или аралифатич. спиртами в присутствии кислотных катализаторов (напр., H_2SO_4, HCl, H_3PO_4) и удалением из реакционной смеси воды как образующейся во время конденсации, так и первоначально содержащейся в смеси, путем отгонки с органич. в-вом, кипящим ниже т-ры кипения ненасыщ. альдегида. 150 *мл* 90%-ного $CH_3CH = CHCHO$, 900 *мл* технич. 95%-ного спирта, 600 *мл* CH_2Cl_2 и 17 *мл* конц. HCl нагревают в кубе ректификационной колонны. В течение 12 час. поддерживают т-ру 53° в кубе и 38° в шлеме колонны, при этом отгоняется 120 *мл* дистиллата, не содержащего альдегида. Реакционную смесь подщелачивают этилатом Na по фенолфталеину, отгоняют CH_2Cl_2 и остаток перегоняют при 100 *мм* рт. ст. Фракционированием перегнанного продукта в вакууме получают 1,1,3-триэтоксибутан, выход 90,3%, т. кип. 66°/5 *мм*, n_D^{20} 1,4063. Аналогично получены триалкоксибутаны и -пропаны и оксагексилдиоксаны и -диоксоланы. В. У.

20357 П. Галогениды оловоорганических соединений. Уэйнберг (Organo-tin halides. Weinberg E. L.) [Metal and Thermit Corp.]. Англ. пат. 709594, 26.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 11, ii636 (англ.)]

Вещества общей ф-лы R_nSnX_{4-n}, где R — алкил или арил, X — Cl, Br или J, n = 1—3, получают пропусканием органич. галогенида, ф-лы RX, над пористой контактной массой, содержащей Sn и катализатор (Cu, Au и Ag) при 250—450°. $(CH_3)_2SnCl_2$ получают пропусканием CH_3Cl над пористой массой, содержащей Sn и Cu (Cu ≥ 40%) при т-ре ~300°. В. К.

20358 П. Способ алкилирования. Клоссон, Колка, Лиджетт (Procédé d'alkylation. Closson Rex D., Kolka Alfred J., Ligett Waldo B.) [Ethyl Corp.]. Франц. пат. 1073391, 24.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 1, 91—92 (франц.)]

Действуют на олефин в присутствии щел. катализатора карбоциклич. соединением, содержащим атом H при насыщ. атоме C, соединенном с ненасыщ. атомом C, входящим в ядро. В. К.

20359 П. Способ очистки дициклопентадиена от серусодержащих органических соединений. Крёгер (Verfahren zur Befreiung des aus dem Benzolvorlauf gewonnenen Dicyclopentadiens von schwefelhaltigen organischen Verbindungen. Kröger Martin) [Harpener Bergbau-A.-G. und Martin Kröger]. Пат. ФРГ 910890, 6.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11053 (нем.)]

Д ициклопентадиен, в частности получаемый из бензольного предгона, нагревают при т-ре, близкой или равной т-ре кипения, в присутствии соединений тяжелых металлов (напр., Hg, Pb, в виде ацетатов или окислов) без доступа кислорода, после чего перегоняют с паром. Л. Б.

20360 П. Дегидрохлорирование полихлорциклогексанов (Dehydrochlorination of polychlorocyclo-hexanes) [Ethyl Corp.]. Англ. пат. 719601, 1.12.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 10, 6996 (англ.)]

Гексахлорциклогексан при обработке анионообменными азотсодержащими смолами (при 220—250°) дает смесь трихлорбензолов. Продукт, содержащий 1,2,4-трихлорбензол и 1,2,3-трихлорбензол (7,5 : 1), получают из 300 ч. неочищ. гексахлорциклогексана и 5 ч. смолы амберлит IRA при 250—270°. Реакционный сосуд снабжают насадочной колонной и адсорбером для поглощения HCl (с р-ром NaOH). Для удаления половины теоретич. кол-ва HCl требуется 10,5 мин. Б. Ф.

20361 П. Способ получения циклогексанона каталитическим дегидрированием циклогексанола. Пробст (Process of preparing cyclohexanone by a catalytic dehydrogenation of cyclohexanol. Probst Otto) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius and Bruning]. Канад. пат. 501644, 20.04.54

Способ получения циклогексанона (I) каталитич. дегидрированием циклогексанола (II) взаимодействием II в присутствии H_2, при т-ре от 350 до 500° со сплавом из 65—75% Cu, 35—25% Zn и небольшого кол-ва активирующих металлов. В частности, описано получение I гидрированием фенола в паровой фазе с избытком H_2 в присутствии катализатора гидрирования и дегидрированием образовавшейся смеси II и H_2 при 400—475° взаимодействием со сплавом аналогичного состава в присутствии 2—15 молей H_2 на моль II. Е. К.

20362 П. Производные гидриндендиона и способ их получения. Мишер, Виланд (Hydrindenedione derivatives and process for their preparation. Miescher Karl, Wieland Peter) [Ciba Pharmaceutical Products, Inc.]. Пат. США 2668858, 9.02.54

Производные гидриндендиона получают одновременным взаимодействием формальдегида с ациклич. кетосоединением (карбонильная группа в β-положении) и метилциклопентан-2,5-дионом в присутствии конденсирующего агента. В частности, указан Δ^7 -3,6-дикето-9-метилгексагидринден. Я. Ш.

20363 П. Получение оксимов. Шик (Production of oximes. Schickh Otto von) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. США 2712032, 28.06.55

Способ диспропорционирования вторичных нитросоединений, заключающийся во введении водн. р-ра солей вторичных низших мононитроалканов или моноциклич. мононитроциклоалканов, содержащих до 8 атомов C, с щел., щел.-зем. металлом или аммонием, в подкисленный водн. р-р водорастворимого сульфата, хлорида или фосфата щел. металла или аммония, при pH 1,5—3,5, в результате чего образуется смесь примерно эквивалентных кол-в кетонов и соответствующих оксимов. В. К.

20364 П. Производство циклогексаноноксима. Кристиан (Production of cyclohexanone oxime. Christian John D.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2711427, 21.06.55

Усовершенствование способа произ-ва циклогексаноноксима гидрированием нитроциклогексана в присутствии Ag_2O-катализатора в инертном органич. р-рителе состоит в добавлении к катализатору промотора — гидроокиси щел. металла, четвертич. аммо-

ниевого основания, или солей щел. металлов в кол-ве 0,1—0,5% от веса нитроциклогексана. Б. Ф.

20365 П. Оксим алициклического кетона. Аикава, Ито (Cycloparaffin ketoxime. Aikawa Koki, Ito Masahisa) [Oriental Rayon Co.]. Япон. пат. 5016, 10.10.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 10, 6996 (англ.)]

В стеклянный цилиндр с 50 *мл* C_6H_{12} пропускают 3 часа при 10° на солнечном свету газообразный NOCl. К полученному маслу (12,2 *г*) добавляют 50 *мл* воды и 20%-ный NaOH до pH 6,5. После фильтрования и сушки получают 8,34 *г* циклогексаноноксима (98,5%), т. пл. 87—87,5°. В. К.

20366 П. Способ получения оксимов циклических кетонов (Process for the preparation of oximes of cyclic ketones) [Mathieson Chemical Corp.]. Англ. пат. 709760, 2.06.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 11, ii634 (англ.)]

Оксимы циклич. кетонов получают взаимодействием алициклич. углеводородов с нитрозилсерной к-той, нитрозилборофторидом, или нитрозилбромидом при облучении актиничным светом. Смесь 50 ч. циклогексана и 5 ч. NOBr подвергают действию прямых солнечных лучей до обесцвечивания. Образовавшееся коричневое масло обрабатывают разб. водн. NaOH, при этом получают циклогексаноноксим. Б. Ф.

20367 П. Производство оксимов (Production of oximes) [Directie van de Staatsmijnen in Limburg], Англ. пат. 710168, 9.06.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii634 (англ.)]

Нитропарафины восстанавливают H_2S в присутствии амина ($\geqslant$ 1 моля). В смесь 129 *г* нитроциклогексана и 85 *г* пиперидина пропускают в течение 2 час. при 60° H_2S со скоростью 12 *л* (при 0° и 1 *ата*) в час, получают циклогексаноноксим (выход 98,3%, конверсия нитроциклогексана 90,3%). Б. Ф.

20368 П. Расщепление перекисей в жидкой фазе (Liquid-phase reactions) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 705640, 17.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 9, ii378 (англ.)]

Гидроперекиси общей ф-лы RCR′R″OOH (R — арил или алкарил, R′ — H или алкил, R″ — алкил) особенно гидроперекиси этилбензола, кумола или *п*-цимола расщепляются в жидкой фазе в присутствии газообразного катализатора (SO_2) с образованием фенола или продуктов конденсации этих перекисей с 1—4 молями фенола (в присутствии HCl) или продуктов конденсации фенола с получающимися карбонильными соединениями, напр. $(CH_3)_2C[C_6H_4OH(n)]_2$. Р-цию проводят в 10—50%-ном р-ре (30%) углеводорода, из которого получена гидроперекись при 10—50° (35°) в абсорберах, заполненных SO_2. Жидкость стекает тонкой пленкой по поверхностям, т-ра которых может регулироваться. Так, SO_2 высушенный H_2SO_4, вводится со скоростью 1,5 *л/час* в абсорбционную трубку (напр., водяной холодильник длиной 30 *см* и внутренним диам. 2 *см*) при 10°, через которую протекает гидроперекись кумола (20 *г*) в течение 110 мин. После нагревания продукта до 50° (удаление SO_2) его нейтрализуют 60 *мл* 1 н. KOH и перегоняют. Получают ацетон (67,2%) и фенол (82,6%). Приведена схема аппарата. Н. П.

20369 П. Монохлорбензол. (Monochloro benzene) [Imperial Chemical Industries of Aust. and N. Z. Ltd]. Австрал. пат. 162249, 21.04.55

Монохлорбензол получают из хлорбензолсульфокислоты, обрабатывая последнюю при 190—450° катализатором, содержащим Al_2O_3. Патентуется аппарат для проведения процесса. Б. Ф.

20370 П. Способ производства трихлорбензола (Process for producing trichlorobenzene) [Mathieson Chemical Corp.]. Англ. пат. 704820, 3.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, part 8, ii232 (англ.)]

$C_6H_3Cl_3$ получают пропусканием Cl_2 (0,1—10 *г/мин.*) в гексахлорциклогексан при 110—250°, продукт удаляют в виде паров. 0,774 *г* Cl_2 в 1 мин. пропускают в 400 *г* гексахлорциклогексана при 210 — 216° в течение 3 час., получаемые пары содержат 15,5% 1,2,4-$C_6H_3Cl_3$. Без обработки Cl_2 пары содержат только 0,225% 1,2,4-$C_6H_3Cl_3$. Б. Ф.

20371 П. Производство полихлорбензолов (Manufacture of chlorinated benzenes) [Osterreichische Stickstofwerke A.-G.]. Англ. пат. 717792, 3.11.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 5, i766 (англ.)]

Полихлорциклогексан, содержащий $\geqslant$ 6 атомов Cl, напр. α-гексахлорциклогексан или смесь изомеров, полученную хлорированием C_6H_6 при освещении, подвергают термич. разложению при т-ре $\leqslant$350° в жидкой фазе с непрерывной отгонкой полихлорбензола, содержащего $\geqslant$ 3 атомов Cl. 100 ч. α-гексахлорциклогексана с т. пл. 158° кипятят 5 час.; образующийся $C_6H_3Cl_3$ (54,5 ч.) выделяют непрерывной отгонкой через колонну для фракционирования при т-ре $\leqslant$ 215°. Выход 87,4%. Б. Ф.

20372 П. Получение фенола. Эрко, Джорж (Phenol production. Erkko Eero O., George Richard S.) [Hercules Powder Co.]. Канад. пат. 502342, 11.05.54

Способ получения фенолов р-цией алкилзамещ. ароматич. органич. соединений общей ф-лы R′(R″)CHAr (R′ и R″ — алкилы, а Ar — ароматич. или алкилароматич. радикал) в жидкой фазе в безводн. некаталитич. среде с O_2 в присутствии перекисного инициатора окисления и взаимодействием продукта р-ции окисления, содержащего третичную органич. гидроперекись общей ф-лы R′(R″)C(OOH)Ar в безводн. среде с кислыми катализаторами. Компоненты реакционной смеси разделяют, очищают непрореагировавшее ароматич. соединение и возвращают его в процесс. В частности, фенол получают окислением кумола в указанных условиях газом, содержащим O_2 в присутствии гидроперекиси α,α-диметилбензила (I). Продукт окисления, содержащий I в безводн. среде, обрабатывают катализатором Фриделя — Крафтса или бентонитом, обработанным к-той. Реакционную смесь, содержащую фенол, ацетон и непрореагировавший кумол, разделяют, очищают кумол и возвращают его для окисления. Аналогично получают гидрохинон из диизопропилбензола через дигидроперекись α,α,α′α′-тетраметил-*п*-ксилилена. Е. К.

20373 П. Производство фенола. Ванденберг (Phenol production. Vandenberg Edwin J.) [Hercules Powder Co.]. Канад. пат. 502343, 11.05.54

Способ получения фенолов из гидроперекисей α,α-диалкиларилметила (I), получаемых окислением α,α-диалкиларилметана (II). Смесь, содержащую II и I, обогащают I за счет отделения (по крайней мере частичного) II и контактируют в безводн. среде с кислыми катализаторами. В частности, из гидроперекиси изопропилбензола получают фенол в присутствии активной глины или с катализаторами типа Фриделя — Крафтса; гидрохинон получают из дигидроперекиси *п*-диизопропилбензола (III) взаимодействием концентрата III в инертном р-рителе в безводн. среде с кислыми катализаторами. Е. К.

20374 П. Фенол и ацетальдегид (Phenol and acetaldehyde) [Soc. des Usines Chimiques Rhone Poulenc]. Австрал. пат. 156558, 3.06.54

Разложением гидроперекиси этилбензола под действием электрофильного катализатора получают фенол и в качестве побочного продукта ацетальдегид. Б. М.

20375 П. Способ отделения растворителя от экстрактов фенолов (Process for the recovery by distillation of the solvent used in the extraction of phenols from aqueous liquors) [Metallges A.-G.]. Англ. пат. 720341,

ХИМ

15.12.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 11, 7840 (англ.)]

Растворитель, применявшийся для экстрагирования фенола (I) из водн. р-ра, перегоняют двустадийным способом для получения р-рителя, не содержащего I. Экстракт подогревают до 130° до его поступления в первую колонну, перегонку в которой ведут при атмосферном давлении. Отгоняется только р-ритель, не содержащий I. Кубовый остаток передают в колонну для вакуумной перегонки, где окончательно отгоняют легкие фракции, которые возвращают в первую колонну. Кубовый остаток — фенольное масло. Б. Ф.

20376 П. Удаление солей из смесей фенола и ацетона. **Адамс, Батлер, Хитон** (Elimination des sels des mélanges de phénol et d'acétone. Adams Robert T., Butler Judson C., Heaton Charles D.) [California Research Corp.]. Франц. пат. 1076392, 26.10.54 [Ind. chim., 1955, **42**, № 456, 216 (франц.)]

К смеси, получающейся при разложении гидроперекиси изопропилбензола, прибавляют 5% воды и нейтрализуют ее. После декантации получают верхний слой, содержащий большую часть фенола и ацетона, наряду с некоторым кол-вом воды, и нижний водн. слой, содержащий образовавшиеся при нейтр-ции соли. В. К.

20377 П. Способ получения гексаоксибензола (Verfahren zur Herstellung von Hexaoxybenzol) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 912814, 3.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 217 (нем.)]

Гексаоксибензол получают действием CO на щел. металлы (напр., Na) при т-ре ~340° и давл. <100 *атм*. Получающиеся щел. карбонилы (напр., гексаоксибензолнатрий) гидролизуют известными способами. Л. Б.

20378 П. Моноэфиры терефталевой кислоты (Terephtalic acid mono-esters) [Imhausen und Co.G.m.b.H.]. Австрал. пат. 162267, 21.04.55

Способ произ-ва моноэфиров терефталевой к-ты, заключающийся в окислении эфиров *n*-толуиловой к-ты в жидкой фазе O_2 или газом, содержащим O_2, при 80—250°. Б. Ф.

20379 П. Метод получения полиэфиров терефталевой кислоты (Procédé pour préparer des polyesters de l'acide téréphtalique) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1070263, 21.07.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 984 (франц.)]

Метод поликонденсации смешанных эфиров терефталевой к-ты, у которой одна из карбоксильных групп этерифицирована этиленгликолем, а другая — низшим одноатомным спиртом в присутствии небольшого кол-ва этиленгликоля и катализатора переэтерификации. Л. Б.

20380 П. Восстановление ароматических азотсодержащих соединений. **Согн** (Reduction of aromatic nitrogen compounds. Sogn Allen Walter) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2684359, 20.07.54

Усовершенствование способа восстановления ароматич. N-соединений, содержащих азот в восстанавливаемой форме в виде заместителя при ядре и в состоянии более высокой степени окисления, чем в гидразосоединениях, заключающееся в том, что восстановление проводят в присутствии нафтолов (8-оксинафтола-1; 8-аминонафтола-1; 5-аминонафтола-2; нафтол-2-сульфоновой-4 к-ты; нафтол-2-карбоновой-3 к-ты) в качестве промоторов р-ции восстановления. Я. К.

20381 П. Способ выделения *n*-фенилендиамина. **Ричмонд** (Chemical process. Richmond Henry H.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2708680, 17.05.55

Способ выделения *n*-фенилендиамина (I) из смеси, полученной при восстановлении аминоазобензола Fe и минер. к-той и содержащей I, анилин, воду, побочные продукты р-ции, железный шлам и неорганич. соли. При этом кол-во анилина должно быть достаточным для отгонки всей содержащейся воды в форме азеотропной смеси и для растворения всего I после отгонки воды. Способ заключается в нейтрации минер. к-ты, отгонке почти всей воды в форме азеотропной смеси с частью анилина, причем I растворяется в остатке анилина, а шлам и неорганич. соли коагулируют. От них отделяют р-р I в анилине и подвергают фракционной перегонке, при которой отгоняют и разделяют фракции анилина и почти чистого I; в остатке содержатся загрязнения и побочные продукты. В. У.

20382 П. Способ получения продуктов конденсации дифениламина с алифатическим кетоном. **Манкович, Дей** (Verfahren zur Herstellung eines Kondensationsproductes aus Diphenylamin und einem aliphatischen Keton. Mankowich Ivan, Day Chalmers Henry) [United States Rubber Co.]. Пат. ФРГ 888615, 5.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 1, 211 (нем.)]

Дифениламин и алифатич. кетон, напр. ацетон, нагревают в автоклаве при 275—310° в течение 3—10 час. в присутствии катализаторов, содержащих Br или J (J, HJ, Br, HBr, бромиды и иодиды тяжелых металлов, напр. FeJ_2). Получаемые продукты являются антиоксидантами для каучука с незначительной вязкостью. А. Б.

20383 П. Способ производства ароматических аминоалкиламинов. **Кьюсик** (Method for producing aromatic aminoalkyl amines. Cusic John W.) [G. D. Searle and Co.]. Пат. США 2687414, 24.08.54

N-(аминоалкил)-третичные ароматич. амины получают нагреванием вторичных ароматич. аминов с аминоалкилгалогенидом в присутствии едкой щелочи. Б. Ф.

20384 П. Ароматические диалкиламины (Aromatic dialkyl amines) [Imperial Chemical Industries of Aust. and N. Z. Ltd]. Австрал. пат. 159077, 14.10.54

Способ произ-ва ароматич. диалкиламинов каталитич. р-цией (при повышенной т-ре) ароматич. амино-, нитро- или нитроаминосоединений с диалкилкетоном (содержащим ⩾ 4 атомов C) и H_2; в реакционную смесь возвращают водн. дистиллат, отделенный от конечного продукта и представляющий собой азеотроп кетона с водой. В. К.

20385 П. Моносульфирование бензола. **Суишер** (Monosulfonation of benzene. Swisher Robert D.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2693487, 2.11.54

Бензолсульфокислоту получают взаимодействием C_6H_6 с SO_3 (в виде 60—100%-ного олеума) в примерно равномолекулярных кол-вах, в присутствии 0,03—0,2 моля сульфата или бензолсульфоната щел. или щел.-зем. металла на 1 моль C_6H_6. Б. Ф.

20386 П. Способ получения водных растворов или паст арилалкилсульфонатов (Procédé de préparation de solutions aqueuses ou pâteuses d'aryls-alkyles sulfonates) [Chimiotechnic Union Chimique du Nord et Du Rhône]. Франц. пат. 1072818, 16.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 969 (франц.)]

Сульфокислоты частично нейтрализуют триэтаноламином и затем Na_2CO_3 или K_2CO_3. Триэтаноламин одновременно является р-рителем образовавшихся арилалкилсульфонатов. В. К.

20387 П. Выделение сульфокислот из отработанной сульфирующей среды. **Мавити** (Recovery of sulfonic acids from spent sulfonating agent. Mavity Julian M.) [Universal Oil Products Co.]. Канад. пат. 508646, 28.12.54

Сульфомассу разбавляют водой; водн. слой, содержащий H_2SO_4 и остаточную сульфокислоту, обрабаты-

вают несмешивающимися с водой, жидкими при т-ре и давлении экстракции, р-рителями. Напр., при сульфировании алкилбензолов (I) исходным I, или I и затем галоидопроизводными углеводородов с 2—8 атомами С или пентаном. Полученные экстракты, не отделяя р-рителя, возвращают на сульфирование. Н. П.

20388 П. Способ производства синтетических дубителей из ароматических сульфокислот. Больгар (Process for manufacture of synthetic tannins from aromatic sulphonic acids Bolgar L.). Англ. пат. 722906, 2.02.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 5, 257 (англ.)]

Ароматическую сульфокислоту конденсируют с продуктом, получаемым р-цией кетона с мочевиной в присутствии CH_2O. Б. Ф.

20389 П. Сульфоны. Пёльс, Бениш (Sulfone compounds. Poehls Paul, Behnisch Robert) Winthrop Chemical Co., Inc.]. Канад. пат. 496903, 13.10.53

Метод получения 4-ациламино-4′-азометиндифенилсульфонов, состоящий в р-ции соответствующего 4-ациламино-4′-аминодифенилсульфона с альдегидами, ацеталями или полуацеталями. В частности, указано получение 4-ацетиламино-4′-мальтозаминодифенилсульфона и 4-ацетиламино-4′-аралкилиденаминодифенилсульфонов, напр. 4-ацетиламино-4′-циннамилиденаминодифенилсульфона. М. М.

20390 П. Производные дифенилсульфона и их получение. Пёльс, Мицш (Diphenylsulfone derivatives and manufacture thereof. Pöhls Paul, Mietzsch Fritz) [Winthrop-Stearns Inc.]. Канад. пат. 496906, 13.10.53

Метод получения производных дифенилсульфона взаимодействием 4,4′-диаминодифенилсульфона с галоидангидридами сульфоарилкарбоновых кислот бензольного или нафталинового ряда, или их оксипроизводными. Щел. соли, получаемых этим способом 4,4′-*бис*-(сульфоарилкарбамидо)-дифенилсульфонов, растворимы в воде — напр. соли 4,4-*бис*-(6-сульфо-3-карбамидо-2-оксинафталин)-дифенилсульфона. М. М.

20391 П. Производные диарилсульфонов. Пёльс, Мицш (Diarylsulfone derivatives. Pöhls Paul, Mietzsch Fritz) [Winthrop-Stearns Inc.]. Канад. пат. 496905, 13.10.53

Метод получения диарилсульфонов (I) (n-RNHCONH-$C_6H_4)_2SO_2$, заключающийся во взаимодействии дифенилсульфон-4,4′-диизоцианата (II) с первичными аминами, органич. радикалы которых (R) являются остатками алифатич. полиоксисоединения (производных сахаров), низкомолекулярных алифатич. карбоновых или сульфоновых к-т, бензол- или нафталинкарбоновых, сульфоновых или сульфиновых к-т. В частности, описано получение I взаимодействием II с щел. солями нафтиламинсульфокислот, а также соли I с аминами, аммиаком щел. и щел.-зем. металлами. М. М.

20392 П. 2-(4′-хлор-*о*-толилокси)-этанол (2-(4-chloro-*o*-tolyloxy)-ethanol) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 714559, 1.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 4, i590 (англ.)]

Прибавлением CH_2ClCH_2OH (10 молей) к водн. р-ру NaOH (9 молей) и 4-хлор-*о*-крезола (9 молей) при 70° с последующим 6-часовым кипячением смеси получают 2-(4′-хлор-*о*-толилокси)-этанол, (5-хлор-2,2′-оксиэтокситолуол), т. пл. 51—53°, т. кип. 115—119/1 *мм*. Б. Ф.

20393 П. Эфиры аминоспиртов и диарилгликолевых кислот. Хилл, Холмс (Alcoholysis of alkamine esters of diaryl hydroxyacetic acids. Hill Arthur J., Holmes Roger B.) American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 502230, 11.05.54

Способ получения эфиров аминоспиртов и к-т ф-лы $ROC(Ar)_2COOH$ (R — H или низший алкил с нормальной цепью), состоящий в нагревании эфира указанной к-ты и низшего спирта с одноатомным диалкиламиноспиртом в присутствии каталитич. кол-в алкоголята щел. металла аминоспирта, до достижения равновесия, причем остаток аминоспирта замещает алкоксигруппу. В частности, описано получение таких эфиров р-цией низшего алкильного эфира бензиловой к-ты с небольшим избытком диалкиламиноспирта, в котором растворено достаточное кол-во щел. металла для образования каталитич. кол-ва алкоголята аминоспирта. Приводится получение γ-диалкиламино-*н*-пропиловых эфиров бензиловой к-ты (алкил с 2—4 атомами С) и их водорастворимых солей; в частности, γ-диэтиламино-*н*-пропилового эфира бензиловой к-ты. Е. К.

20394 П. Способ получения оксифенилсеринов (Verfahren zur Herstellung von Oxyphenylserinen) [Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius und Brüning]. Австр. пат. 177770, 10.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40, 9143 (нем.)]

Конденсацией гликоколя в присутствии гидроокисей щел. металлов с *о*-,*м*-,*п*-бензилоксибензальдегидом, 3,4-ди-(бензилокси)-, 2,5-ди-(бензилокси)-, 3,5-ди-(бензилокси)-бензальдегидом, [2-бензилокси-5-хлорбензальдегидом, трибензилоксибензальдегидом с последующим отщеплением бензильного остатка образуются соответствующие оксифенилсерины. Напр., *п*-бензилоксибензальдегид и гликоколь образуют *п*-бензилоксифенилсерин с т. пл. 205°, который после отщепления бензильного остатка дает *п*-оксифенилсерин, т. пл. 195°. Также образуются *о*-оксифенилсерин, т. пл. 133—138°; 2-окси-5-хлорфенилсерин, т. пл. 195°; 3,4-диоксифенилсерин, т. пл. 218—220°. А. Б.

20395 П. Способ получения N-замещенных 4-аминопирокатехинов (Procédé pour la préparation de 4-amino-pyrocatechines N-substituées) [Dr. A. Wander, A.-G.]. Франц. пат. 1071724, 3.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 4, 762 (франц.)]

Исходят из эфира пирокатехина, который может быть расщеплен разб. к-той. Его нитруют и восстанавливают, после чего действием разб. минер. к-ты выделяют соответствующую соль N-замещ. аминопирокатехина. Б. Ф.

20396 П. Способ получения семикарбазона симметричного триацетилбензола. Мицш (Verfahren zur Herstellung der semicarbazone des Triacetylbenzols. Mietzsch Fritz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 922102, 10.01.55 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 14, 3200 (нем.)]

Действием 1, 2 и 3 молей семикарбазида на симметричный триацетилбензол в подходящем р-рителе (метанол) получают соответствующие семикарбазоны. Трисемикарбазон имеет т. пл. $> 280°$; дисемикарбазон, т. пл. 228° (разл.); моносемикарбазон, т. пл. 233° (разл.). В-ва обладают противовоспламеняющим действием. Б. Ф.

20397 П. Метод получения тиосемикарбазона *п*-ацетиламинокоричного альдегида (Verfahren zur Herstellung von p-Acetamino-zimtaldehyd-thiosemicarbazon) [A.-G. vormals B. Siegfried, Zofingen]. Швец. пат. 289199, 16.06.53. [Chimia, 1954, **8**, № 1, 22 (нем.)]

Тиосемикарбазон *п*-ацетиламинокоричного альдегида получают взаимодействием *п*-нитрокоричного альдегида с тиосемикарбазидом с последующим восстановлением нитротиосемикарбазона и ацетилированием. К. М.

20398 П. Ариловые или аралкиловые сложные эфиры *п*-аминосалицилозой кислоты. Судзуки (Aryl or aralkyl esters of p-aminosalicylic acid. Suzuki Makoto). Япон. пат. 3673, 8.08.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 8, 5529 (англ.)]

2-окси-4-нитробензойную к-ту и фенол нагревают

с $POCl_3$ в качестве конденсирующего агента на масляной бане при 120—130°, получают фениловый эфир 2-окси-4-нитробензойной к-ты, который растворяют в CH_3OH, C_2H_5OH или C_6H_6 и обрабатывают в автоклаве H_2 и скелетным Ni-катализатором при 20—80° и 1—100 *ат*, фильтруют, р-ритель удаляют и остаток перекристаллизовывают из CH_3OH или C_2H_5OH. Получают 2,4-$HO(H_2N)C_6H_3COOR$ (I), где R — фенил; т. пл. 147—148°. Аналогично получают в-ва общей ф-лы I, где R — $C_6H_5CH_2$ (т. пл. 121—122°); *м*-$CH_3C_6H_4$ (т. пл. 138°); 3-CH_3-6-*изо*-$C_3H_7C_6H_3$ (т. пл. 139—139,5°); *о*-$CH_3OC_6H_4$ (т. пл. 140,5°). Б. Ф.

20399 П. Нейтральный полугидрат 4-аминосалицилата кальция и способ его получения. Смит, Джерман (Neutral calcium 4-aminosalicylate hemihydrate and preparation of the same. Smith James Miller, Jr, Germann Richard Paul) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2711423, 21.06.55

Способ произ-ва указанной соли состоит в нагревании нейтр. дигидрата Ca-4-аминосалицилата при 50—60° в присутствии небольшого кол-ва воды до превращения дигидрата в полугидрат. Патентуется практически чистый нейтр. полугидрат Ca-4-аминосалицилата, не содержащий иной воды, кроме кристаллизационной. Б. Ф.

20400 П. Способ производства алкиленмочевин (Procédé de production d'alcoylène-urées) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1072525, 14.09.55 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 956 (франц.)]

Действуют на этиленимин или его производные, содержащие заместители у атома C, дифенил-4,4'-диизоцианатами, содержащими алкильную, алкоксильную, нитро- или сульфогруппу, атом галоида или несколько этих групп. В. К.

20401 П. Производные диарилмышьяковистой кислоты. Уэда, Такахаси (Derivatives of diarylarsinous acid. Ueda Takeo, Takahashi Kiyoshi) [Dai Nippon Drug Manufg. Co.]. Япон. пат. 5182, 9.10.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 11, 7594 (англ.)]

10 *г* *п*-$C_6H_5As(=O)(OH)C_6H_4OH$ в 20 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и 0,2 *г* KJ насыщают SO_2, продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из этилацетата; получают 6 *г* *п*-$C_6H_5As(OH)C_6H_4OH$, т. пл. 116—117°. Аналогично получают *п*-$C_6H_5As(OH)C_6H_4NH_2$, т. пл. 113° (разл.), 3,4-$H_2N(OH)C_6H_3As(OH)C_6H_5 \cdot HCl$ и 2,2'-$(HOOCC_6H_4)_2AsH$, т. пл. 180—182°. Б. Ф.

20402 П. Очистка нафталина. Канеко (Purification of naphthalene. Kaneko Shoji) [Chiyoda Chemical Industries and Building Co.]. Япон. пат. 2822, 24.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 8, 5827 (англ.)]

Неочищенный нафталин промывают разб. H_2SO_4 и р-ром щелочи, а затем фракционируют на колонне. Приведено описание аппарата. Б. Ф.

20403 П. Способ получения 1,5-диоксинафталин-3,7-дисульфокислоты. Штрёбель (Verfahren zur Herstellung von 1,5-Dioxynaphtalin-3,7-disulfonsäure. Stroebel Richard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 919106, 14.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 14, 3253 (нем.)]

1,5-диаминонафталин-3,7-дисульфокислоту нагревают с разб. H_2SO_4 под давлением при 200—300°. Б. Ф.

20404 П. Аутоксидация алкилированных антрахинонов. Доси, Мьюлхауссер, Амхофер (Auto-oxidation of alkylated anthraquinones. Dawsey Lynn H., Muehlhausser Carl K., Umhoefer Robert R.) [Buffalo Electro-Chemical Co. Inc.]. Канад. пат. 505592, 7.09.54

Трехзамещенные ароматич. эфиры фосфорной к-ты дибутилфосфат или триоктилфосфат, применяют в качестве составной части смешанного р-рителя в процессе получения H_2O_2 при аутоксидации алкилированных антрахинонов. Б. М.

20405 П. Получение солеобразных производных четвертичных оснований циклических амидинов. Манхеймер (Metal salts of substituted quaternary hydroxy cycloimidinic acid metal alcoholates and process for preparation of same. Mannheimer Hans S.) [John J., McCabe, Jr, and Hans S. Mannheimer, Joint Venturers]. Канад. пат. 491240, 10.03.53

Патентуется метод синтеза соединений общей ф-лы $RC = NCH_2CH_2N(R'COOM)(R''OM)(OH)$ (I) (где R — алкил, содержащий не менее 4 атомов C; R' — алкил, оксиалкил, содержащие 1—4 атомов C и могущие содержать одну простоэфирную связь; R'' — C_2H_4, M — щел. металл), заключающийся в конденсации под уменьшенным давлением 1 моля монокарбоновой к-ты, содержащей не менее 4 атомов C с 1 молем аминоэтилэтаноламина (II) до выделения 2 молей H_2O и последующей обработке продукта конденсации 1 молем моногалоидкарбоновой к-ты в присутствии 2,7—3 молей щелочи (KOH, NaOH) в водн. р-ре. I (R — $C_{11}H_{23}$, M — Na) получают обработкой 1 моля продукта конденсации лауриновой к-ты и II нагреванием в водн. р-ре с 2,2—2,5 моля NaOH и 1 молем галоидкарбоновой к-ты до тех пор, пока pH не снизится до 8—8,5. Затем добавляют 0,5 моля NaOH и продолжают нагревание до тех пор, пока проба реакционной массы, растворенной в 100 *г* H_2O, даст р-р, остающийся прозрачным через 12 час. Указано также получение I (R — C_9H_{19}, R_1 — CH_2, R'' — C_2H_4, M — Na). А. Е.

20406 П. Тенилзамещенные диамины (Thiophene substituted diamines) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 154735, 28.01.54

Третичные амины общей ф-лы $S - C(R^4) = C(R^5) - C(R^6) = C - CH_2 - N(R^1)CH_2CH_2 - NR^2R^3$, где R^1 — пиридил или пиколинил, R^2, R^3 — алкилы, содержащие 1—3 атома C, R^4 — хлор или бром, R^5, R^6 — водород или метил, получают нагреванием 2-галоидметил-5-галоидтиофена (галоид — Cl или Br) с р-ром $R'NHCH_2CH_2NR^2R^3$. Патентуются также соли этих аминов. Я. Ш.

20407 П. Производные пиперидина. Штолль, Буркен (Piperidine derivatives. Stoll Arthur, Bourquin Jean-Pierre) [Sandoz A.-G.]. Канад. пат. 508010, 7.12.54

Производные пиперидина ф-лы $SCH = CHCH = C$-$CH_2N(C_6H_5)CH(CH_2)_2N(R)CH_2CH_2$ получают р-цией вторичного амина ф-лы $SCH = CHCH = CCH_2NH$-$CH(CH_2)_2N(R)CH_2CH_2$ (R — алкил с 1—2 атомами C) с галоидбензолами (в частности, с бромбензолом) в присутствии конденсирующего агента. Указывается получение 1-метил-4-амино-N'-фенил-N'-(2-тенил)-пиперидина из 1-метил-4-амино-N'-(5-тенил)-пиперидина. Е. К.

20408 П. Способ получения ацильных производных гидразонов кетонов (Procédé de production de cétone-hydrazones) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1073424, 24.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 4, 762 (франц.)]

Действуют гидразидами пиридинкарбоновых к-т на кетоны, или гидразонами кетонов на ацилирующие производные пиридинкарбоновых к-т. Б. Ф.

20409 П. Способ получения 4-алкилпиридинов. Тененбаум, Фанд (Process of preparing 4-alkyl pyridines. Tenenbaum Leon E., Fand

Theodore I.) [Nepera Chemical Co.]. Пат. США 2712019, 28.06.55

Способ произ-ва 4-алкилпиридина р-цией пиридина с ангидридом или хлорангидридом насыщ. алифатич. к-ты в присутствии Fe. В. К.

20410 П. Замещенные диамины. Бакстер (Substituted diamines. Baxter R. A.) [Monsanto Chemicals Ltd]. Англ. пат. 704760, 3.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 8, ii252 (англ.)]

NN-диалкил-N′-(2-пиридил)-этилендиамин, полупродукт произ-ва антигистаминных препаратов, получают конденсацией галогенпроизводного этилдиалкиламина с неочищ. продуктом р-ции C_5H_5N с амидом щел. металла, содержащим производное щел. металла 2-аминопиридина. Смесь $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5N(CH_3)_2$, $NaNH_2$ и C_6H_5N нагревают в атмосфере сухого N_2 16 час. при 105—110°. Затем смесь разбавляют $C_6H_5CH_3$, снижая т-ру до 75°. Затем добавляют р-р $Cl(CH_2)_2N(CH_3)_2$ (I) в сухом $C_6H_5CH_3$ в течение 1 часа при 75—80°. Продолжают нагревание 8 час. и добавляют воду. Образующаяся смесь содержит $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5N(CH_3)_2$, 2-аминопиридин и NN-диметил-N′-(2-пиридил)-этилендиамин (выход 66% из расчета на I и 23,6% на использованный C_5H_5N), т. кип. 98—105° при 2 *мм* рт. ст. Н. П.

20411 П. Способ получения 2-замещенных 5-бензилоксиндолов. Кёнеке, Спитер (Chemical process. Koehneke John H., Speeter Merrill E.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2707187, 26.04.55

Указанные в-ва получают гидролизом и декарбоксилированием (нагреванием с водн. р-ром щел. в-ва) при 60—125° 3-карбалкокси-5-бензилоксиндолов, содержащих в положении 2 алкил, фенил, галоидфенил, низшие алкокси- или алкилфенилы. Продукт р-ции экстрагируют органич. р-рителем. Б. Ф.

20412 П. Производные имидазола и способ их получения (Imidazole derivative and process for the manufacture thereof) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 715182, 8.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i614 (англ.)]

Нагреванием дихлоргидрата L-2-амино-3-имидазолил-4′-пропанола с 60%-ным избытком HBr (6 час., 100°) получают дибромгидрат L-4-(3-бром-2-аминопропил)-имидазола, т. пл. 210—212° (разл.), $[\alpha_D^{20}]$ + 16,8°. Соответствующее D-соединение имеет т. пл. 210—212° (разл.), $[\alpha_D^{20}]$ — 17,5°. Б. Ф.

20413 П. Трициклические нафталиновые производные и способ их получения. Коэн, Хит-Браун (Tricyclic naphthalene derivatives and process for the manufacture therefor. Cohen A., Heath-Brown B.) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 700760, 9.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 4, 411 (англ.)]

4-окси-1-ацилбензиндолины получают арилметилированием OH-группы 2-оксинафтостирила с последующим восстановлением 2-арилметоксинафтостирила $LiAlH_4$. Арилметильную группу отщепляют путем гидрогенолиза и полученное соединение ацилируют по N (эти операции могут быть проведены в обратном порядке). Продолжительное нагревание 2-оксинафтостирила с $C_6H_5CH_2Br$ и K_2CO_3 в безводн. метилэтилкетоне при 100° приводит к 2-бензилоксинафтостирилу, т. пл. 174—175°, который при восстановлении $LiAlH_4$ в сухом эфире при 0° превращается в 4-бензилоксибензиндолин, т. пл. 146—147°. Его N-ацетильное производное, т. пл. 140°, гидрируют над Pd/C в лед. CH_3COOH до 4-окси-1-ацетилбензиндолина, т. размягч. 210°, т. пл. 218—220°. М. К.

20414 П. Способ получения лактамов (Verfahren zur Herstellung von Lactamen) [Deutsche Hydrierwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 875811, 7.05.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 3, 650 (нем.)]

Способ перегруппировки оксимов циклич. кетонов в лактамы кислыми реагентами в присутствии низших жирных к-т отличается тем, что во время перегруппировки производят регулирование т-ры добавлением холодных или охлажд. низших жирных к-т, их продуктов замещения или смесей этих в-в (напр., ангидридов). Перегруппировку можно производить в автоклаве. Циклопентаноноксим обрабатывают H_2SO_4 в пропионовой к-те, циклогексаноноксим обрабатывают H_2SO_4 в лед. CH_3COOH, получая капролактам. В. К.

20415 П. Способ стабилизации растворов 2-этокси-6,9-диаминоакридинлактатов. Прейсс (Verfahren zur Stabilisierung von Lösungen des 2-Äthoxy-6,9-diaminoacridin-lactates gegen den Zusatz von Elektrolyten. Preuß Fr. Rolf). Пат. ФРГ 911326, 13.05.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 34, 7706 (нем.)]

Стабилизацию указанных р-ров против действия электролитов, в частности NaCl, осуществляют добавлением 3,6-диамино-10-метилакридинийхлорида. В. К.

20416 П. Способ получения производных 1,2,3-замещенных пиразолонов. Ледрю (Process for the preparation of derivatives of 1,2,3 substituted pyrazolones and derivatives obtained by this process. Ledrut Jules H. T.). Канад. пат. 506562, 19.10.54

Способ получения альдегидов 1,2,3-тризамещ. пиразолонов общей ф-лы RC=C(CHO)—CO—N(R″)—N(R′) разложением 4-(β, β, β-тригалоид-α-R¹-оксиэтил)-5-пиразолона общей ф-лы RC=C(CHOR⁴CR³)—CO—N(R″)—NR′, (где R — алкил или арил; R′ — алкил; R″ — арил; R³ — галоид; R⁴ — H или ацил) нагреванием до т-ры кипения в присутствии неорганич. оснований (напр. р-ра $K_2CO_3 > 10\%$). В частности указано получение 1-фенил-2,3-диметил-5-пиразолон-4-альдегида. Е. К.

20417 П. 3-пиразолидоны (3-Pyrazolidones) [Ilford Ltd]. Австрал. пат. 162025, 31.03.55

3-пиразолидоны получают р-цией гидразина или его производного ф-лы $RNHNH_2$ (R — H или углеводородный остаток) с амидом общей ф-лы (R)(R′)C = = C(R″)CONHR‴, где R, R′, R″ и R‴ — H или углеводородные остатки. Б. Ф.

20418 П. Способ получения 2-амино-4-окси-6-бромметилптеридина. Каррара, Д'Амато (Process for preparing 2-amino-4-hydroxy-6-bromomethylpteridine. Carrara Gino, D'Amato Vitangelo) [Lepetit S. p. A.]. Пат. США 2710866, 14.06.55

2-амино-4-окси-6-бромметилптеридин получают р-цией 2,4,5-триамино-6-оксипиримидина с 2,3-дибромпропионовым альдегидом в двухфазной реакционной среде, содержащей воду и практически не смешивающийся с водой органич. р-ритель. Б. Ф.

20419 П. 2-алкиламино-5-нитропиримидины. Кларк, Марсон (2-alkylamino-5-nitropyrimidines. Clark Joe H., Marson Harry W.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 496772, 13.10.53

Способ получения 2-алкиламино-5-нитропиримидинов взаимодействием 2-галоид-5-нитропиримидинов с первичными или вторичными аминами. В частности, указано получение 2-(фениламино)-5-нитропиримидина и 2-(N-морфолинил)-5-нитропиримидина. М. М.

20420 П. 2,4,6-*трис*-(N-пиперидил)-5-бензилпиримидин и способ его получения. Андерсон (2,4,6-Tris-(1-piperydyl)-5-benzylpyrimidine and process of preparing same. Anderson Floyd E.). Пат. США 2696488, 7.12.54

Указанное в-во получают р-цией 2,4,6-тригалоид-5-бензилпиримидина с пиперидином. Патентуются 2,4,6-

XUM

трис-(N-пиперидил)-5-бензилпиримидин и его водорастворимые нетоксичные соли. В. К.

20421 П. Способ получения 3-арил-1,3-дигидрохиназолин-2,4-диона и его азотистых гетероциклических аналогов. Гилберт (Process for preparing 3-aryl-2,4-(1H, 3H)-quinazolinediones and their nitrogen heterocyclic analogs. Gilbert Walter W.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2680741, 8.06.54

3-арил-1,3-дигидрохиназолин-2,4-дионы и их азотистые гетероциклич. аналоги получают действием CO_2 (т-ра $\geqslant 175°$, давл. $\geqslant$ 3300 *ат*) на одноядерные первичные ароматич. или соответственно пиридиновые амины, содержащие алкильные алкоксильные или карбоксильные группы, а также по крайней мере в одном орто-положении к аминогруппе атом Н. В. У.

20422 П. Получение меламина. Производство меламина из сырого цианамида кальция. Маккей (Preparation of melanine. Production of melamine from lime nitrogen. MacKay Johnstone S.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 501814, 501815, 27.04.54

$CaCN_2$ (также и в виде сырого кальцийцианамида), NH_3 и CO_2 нагревают в закрытом сосуде при т-ре не ниже 125° и давл. $\geqslant$ 17,5 *ат*, причем вначале NH_3 и CO_2 могут находиться частично в виде NH_2COONH_4 или же CO_2 вначале присутствует в кол-ве, соответствующем отношению $CO_2 : CaCN_2 \approx 1,5 : 1$, а потом добавляется в кол-вах, достаточных для нейтр-ции свободной CaO, после чего выделяют образовавшийся меламин (пат. 501814). По пат. 501815 меламин получают нагреванием $CaCN_2$ (также в виде сырого кальцийцианамида), NH_3, CO_2 и H_2O при 200—400° и давл. $\geqslant$35 *ат* при весовом соотношении $CaCN_2 : NH_4HCO_3$, стехиометрически эквивалентном NH_3, и отношении $CO_2 : H_2O$ несколько выше 50 : 90, в частности, нагреванием в указанных условиях т-ры и давления ~40 вес. ч. сырого кальцийцианамида с ~32 вес. ч. NH_4HCO_3 или ~1 моля $CaCN_2$ с ~1 молем NH_3, ~1 молем CO_2 и ~1 молем H_2O (в последнем случае при 350°). Я. К.

20423 П. Способ производства меламина (Process for the manufacturing of melamine) [Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada Ltd]. Англ. пат. 713223, 4.08.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 50, 11548 (нем.)]

Сульфат гуанидина нагревают в присутствии NH_3 при т-ре > 260°, под давлением NH_3, напр., при 330° и 140 *ат*. В. К.

20424 П. Флуоресцирующие триазиновые соединения. Уоллес, Вильямс (Triazine fluorescent agents. Wallace William Eldred, Williams William Wilson) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2658065, 3.11.53

В качестве флуоресцирующих соединений патентуются соединения общей ф-лы (I), где X — Cl, Br, диалкиламиногруппа с алкильными остатками 1—5 атомов С, анилино- или N-алкиланилиногруппы с алкильными остатками 1—4 атомов С, толуидино-, анизидино- и морфолиногруппы; патентуются также соли указанных триазинов. А. Б.

20425 П. Способ получения цианурхлорида. Хюмер, Шульц (Verfahren zur Herstellung von Cyanurchlorid. Huemer Hans, Schulz Hermann). Пат. ГДР 7476, 4.06.54

Цианурхлорид (I) получают, пропуская хлор в циркулирующий 2—3%-ный водн. р-р HCN к-ты и направляя образовавшийся ClCN, после промывки водой и высушивания нещел. высушивающими средствами (напр., $CaCl_2$) при т-ре выше 200° (преимущественно 350—400°), через активированный уголь. Последний получают сушкой продажных высокоактивных углей при 700—1000°; до содержания влаги $\leqslant$ 1%. Активированный уголь подают в реактор по мере расходования не прерывая процесса. Хлор и HCN к-ту подают непрерывной струей и непрерывно выводят образовавшийся I. Получают чистый I с содержанием 99,5—100% и выходом 92—95%. Процесс проводят в аппарате из нержавеющей преимущественно хромоникелевой стали. В нижнюю часть колонны подают в час 6,75 *кг* HCN к-ты и 17,75 *кг* хлора. С помощью насоса со дна колонны на верх ее циркулирует 2—3%-ный водн. р-р HCN к-ты со скоростью 2—4 $м^3/час$. Т-ру в колонне поддерживают 40°. Газы проходят через промывную колонку, осушающую башню и поступают в контактную печь из стали V2A, которая соединена с бункерами для активированного угля. Последний в спец. печи сушат, нагревая при 800—1000° в атмосфере N_2. Т-ру в реакторе поддерживают 380—450°. Пары I выходят с т-рой выше 200°, проходят через фильтр из активированного угля и поступают в охлаждаемый отстойник, из которого I выделяется в тонкокристаллич. форме. Каждый час получают 14,5 *кг* I с т. пл. 145—146°, в виде белого порошка, свободного от металлов и других примесей. Выход чистого продукта 94,3%. Приведена технологич. схема. Ц. Г.

20426 П. Способ получения аминотриазинов, в частности, триаминотриазина. Мареш, Дёлеман, Кесс (Verfahren zur Herstellung von Aminotriazinen, insbesondere triaminotriazin. Maresch Franz, Doehlemann Ernst, Kaess Franz) [Süddeutsche Kalkstickstoff Werke A.-G.]. Пат. ГФР 879697, 15.06.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii635 (англ.)]

Триаминотриазин получают нагреванием цианамида с безводн. карбонатами щел. металлов под давлением в атмосфере N_2 и NH_3. В. К.

20427 П. Способ получения гетероциклических соединений (Menetelmä heterosyklisten yhdisteiden valmistamiseksi) [Parke, Davis and Co.]. Фин. пат. 26933, 10.04.54

Способ получения производных 1,3-диоксана общей ф-лы $R'R''C — O — CH_2 — CH(NHR) — CH(n\text{-}NO_2C_6H_4) — O$, где R — ацильный остаток галоидированной алифатич. низшей карбоновой к-ты, R′ и R″ — Н, низший алкил, фенил или фенилалкил, взаимодействием ациламинодиола $n\text{-}NO_2C_6H_4CH(OH)\text{-}CH(NHR)CH_2OH$ в безводн. условиях в присутствии дегидратирующего в-ва с карбонильным соединением R′C(O)R″. М. Т.

20428 П. Получение ряда новых 3-амино-2-оксазолидонов. Гавер (Preparation of a series of new 3-amino-2-oxazolidones. Gever Gabriel) [The Norwich Pharmacal Co.]. Пат. США 2695300, 23.11.54

3-амино-2-оксазолидоны общей ф-лы $H_2NNC(O)OC(R''')(R'')C(R')(R)$, где из R, R′, R″ и R‴ каждый может быть атомом Н, низшим алкилом или низшим оксиалкилом, получают постепенным прибавлением β-оксиалкилсемикарбазида, ф-лы $H_2NN(CONH_2)C(R)(R')C(R'')(R''')OH$, к разб. HCl-к-те и нагреванием смеси с обратным холодильником ~30 мин. Б. Ф.

20429 П. Способ и аппарат для термосинтеза соединений углерода. Гросман (Process and apparates for the thermal synthesis of carbon compounds. Grossman Paul R.), [The Babcock and Wilcox Co.]. Канад. пат. 507327, 16.11.54

ХИМ

Способ получения углеродсодержащих соединений, в частности CS_2, состоящий в нагревании текучей массы гранул теплоносителя (I) до высокой т-ры при непосредственном соприкосновении с обогревающим газом, направляемым противотоком, причем на поверхности гранул отлагается слой угля, образующегося в результате термич. разложения паров углеводорода. Часть газообразного остатка (II), разложившегося углеводорода, направляется из зоны отложения угля в зону сжигания, а затем гранулы с отложенным углем при высокой т-ре проводят через р-ционную зону противотоком к жидкой S, испаряющейся под влиянием тепла гранул и нагреваемой до т-ры р-ции образования CS_2, гранулы пропускают затем противотоком через охлаждающую зону с II и зону сжигания, где регенерируется обогревающий газ. Приведена схема и описан аппарат с серией камер, содержащих I. Н. С.

20430 П. Реакции между углеводородами. (Reactions between hydrocarbons) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 161921, 31.03.55

Способ проведения р-ции между углеводородами, ускоряемой катализаторами кислого характера, отличается тем, что в качестве катализатора применяют гель твердой капиллярноактивной катионообменной смолы, устойчивой в условиях р-ции. Б. Ф.

См. также: 19120, 19148, 19157, 19201, 19302, 19303, 19308

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

20431. Индигоидные кубовые красители ряда изатина. Часть VII. Производные 3-индол-2'-(5-бромтионафтен)-индиго. **Гуха, Банерджи** (Indigoid vat dyes of the isatin series. Part VII. 3-Indole-2'-(5-bromo)thionaphthene-indigos. Guha Sisir Kumar, Banerjee Krishna Dulal), J. Indian Chem. Soc., 1953, **30**, № 12, 820—822 (англ.)

Получены 3-индол-Т (Т—тионафтениндиго), 3-(5-хлориндол)-Т, 3-(5-броминдол)-Т, 3-(5,7-диброминдол)-Т, 3-(5-бром-7-нитроиндол)-Т и 3-(5,7-динитроиндол)-2'-(5'-бром)-Т. Исследовано влияние атома Br в положении 5 тионафтенового кольца Тиоиндиго алого R и его производных и сопоставлено влияние заместителей CH_3, Cl и Br. Наблюдается углубление окраски в порядке: 5'-бром > 5'-хлор > 5'-метил. Цвет выкрасок на хлопке: 3-индол-2'-(5'-CH_3)-Т красный, 3-индол-2'-(5'-Cl)-Т глубококрасный, 3-индол-2'-(5'-Br)-Т фиолетово-красный; 3-(5,7-диброминдол)-2'-(5'-CH_3)-Т глубококрасный, 3-(5,7-диброминдол)-2'(5'-Cl)-Т фиолетово-красный, 3-(5,7-диброминдол)-2'-(5'-Br)-Т фиолетово-красный (более глубокий оттенок); 3-(5,7-динитроиндол)-2'-(5'-CH_3)-Т темнокрасный, 3-(5,7-динитроиндол)-2'-(5'-Cl)-Т глубокофиолетово-красный, 3-(5,7-динитроиндол)-2'-(5'-Br)-Т темнофиолетовый 3-индол-2'-(5'-бром)-Т приготовлен обычным путем, как 3-индол-2'-(5'-метил)-Т и 3-индол-2'-(5'-хлор)-Т (Guha, Basu Mallick, J. Indian Chem. Soc., 1934, **11**, 395; 1946, **23**, 214): к р-ру реагентов в лед. CH_3COOH прибавляют 2—3 *мл* конц. HCl и кипятят 15 мин., полученный краситель отфильтровывают, промывают небольшим кол-вом CH_3COOH и затем горячей водой, сушат и кристаллизуют из нитробензола. Л. Е.

20432 П. Азокрасители. Краккер (Azo-dyestuffs. Kracker Herbert) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. США 2688613, 7.09.54

R—N=N—(бензольное кольцо: R', COOH, OH, H_2N, R'') I

Предложены азокрасители общей ф-лы (I), где R — бензольный или нафталиновый остаток; R' и R'' — H, CH_3 или Cl. В. У.

20433 П. Азокрасители и способ их получения (Colorants azoïques et procédé de préparation de ces colorants) [Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius und Brüning]. Франц. пат. 1043938, 12.11.53 [Teintex, 1954, **19**, № 7, 547 (франц.)]

Азокрасители общей ф-лы (I) (R и R^1— H или заместители; R^2— остаток азосоставляющей; R^3— H или остаток — N = N — R^4; R^4— остаток азосоединения R^2 и R^4 содержат, по крайней мере, одну водорастворяющую группу) могут хромироваться как таковые или на волокне и окрашивают шерсть в цвета от оранжевого до черного. О. С.

HOOC—(кольцо: R, HO, R^1)—N=N—R^2—R^3 I

20434 П. Моноазокраситель и способ его получения (Colorant monoazoïque et son procédé de production) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1062292, 21.04.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 2, 285 (франц.)]

Моноазокраситель получают сочетанием диазотированного 4,6-динитро-2-аминофенола с 1,5-диоксинафталин-3,7-дисульфокислотой. О. С.

20435 П. Медьсодержащие азокрасители, способ их получения и применения (Procédé de fabrication de nouveaux colorants azoïques contenant du cuivre, colorants obtenus par ce procédé et matières teintes avec ces colorants) [Ciba (Soc. An.)]. Франц. пат. 1039600, 8.10.53 [Teintex, 1954, **19**, № 3, 203 (франц.)]

Cu-содержащие комплексы дисазокрасителей (МДК) получают при обработке дисазокрасителей, содержащих не менее трех способствующих растворению групп

HOR—N=N—(OCH₃-фенил)—(OCH₃-фенил)—N=N—(нафталин: OH, HO_3S, NHR') I

и отвечающих общей ф-ле (I) (R — арил, содержащий по меньшей мере одну сульфогруппу и, по крайней мере, одно нафталиновое ядро, в котором в положении 1 и 2 находятся окси- и азогруппа; R' — арил бензольного ряда) Cu-отдающими в-вами с отщеплением метоксигрупп, связанных с дифенилом. МДК окрашивают целлюлозные волокна и регенерированную целлюлозу в серый цвет, прочный к свету и устойчивый к последующим обработкам мочевиноформальдегидными смолами для придания ткани несминаемости. О. С.

20436 П. Кобальтсодержащие азокрасители, способ их получения и применения (Nouveaux colorants azoïques contenant du cobalt, leur préparation et leur emploi) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1071168, 26.08.54 [Teintex, 1955, **20**, № 4, 309 (франц.)]

Co-содержащие азокрасители получают обработкой Co-отдающими в-вами моноазокрасителей, не содержащих карбоксильных или сульфогрупп, общей ф-лы R — N = N — R' — NH_2 (R — фенил, содержащий оксигруппу в орто-положении к азогруппе и остаток метилсульфона; R' —нафтил, связанный с азогруппой в орто-положении к аминогруппе). Обработку проводят таким образом, чтобы на 1 моль красителя приходилось менее 1 атома Co. Красители дают на шерсти, шелке, коже, полиамидах и полиуретанах ровные серые окраски, прочные к свету, стирке, валке, карбонизации и декатировке. О. С

20437 П. Металлсодержащие азокрасители и способ их получения (Colorants azoïques métallifères et leur procédé de préparation) [J. R. Geigy Soc. An.]. Франц. пат. 1075788, 20.10.54 [Teintex, 1955, **20**, № 5, 393 (франц.)]

Металлсодержащие моноазокрасители общей ф-лы $[R-N=N-R^1(OH)-]-(-R^2-R^3-SO_2NH_2)_n$ (R — остаток бензольного ряда, содержащий оксигруппу в орто-положении к азогруппе; R^1— остаток диазосоставляющей, сочетающейся в орто-положение к оксигруппе; R^2 есть —O—, —SO_2—, —SO_2O— или —SO_2—NR^4; R^4— низший алкил; R^3— остаток бензольного ряда; *n* — небольшое целое число), не содержащие способствующих растворению в воде групп, способны образовывать Co- и Cr-комплексы, одни или с другими красителями, также не содержащими способствующих растворению групп. Эти комплексы содержат не менее 1 атома Co или Cr на 2 моля красителя и окрашивают в нейтр. или слабокислой ванне шерсть, шелк, кожу, казеиновые волокна, полиамиды или полиуретаны в желтый, оранжевый, красный, коричневый и серый цвета, давая ровные окраски, прочные к свету, мокрым обработкам и валке. О. С.

20438 П. Дисазокрасители. Зукфулль, Бёкман (Disazo dyestuffs. Suckfull Fritz, Böckmann Klaus) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2712006, 28.06.55

Дисазокрасители общей ф-лы [R — N = N — C_6H_3-*o*-$NHCOCH_2OH$-*n*-NH —$]_2$ — CO — (R — остаток бензольного или нафталинового ряда, содержащий по крайней мере одну связанную с ароматич. ядром группу, способствующую растворению в воде) окрашивают хлопок и волокна регенерированной целлюлозы в желтые тона. В. У.

20439 П. Способ получения не растворимых в воде дисазокрасителей. Хусс, Вейгеле (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Disazofarbstoffen. Huss Richard, Weigele Reinhold) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 899696, 14.12.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 12, 7310 (англ.)]

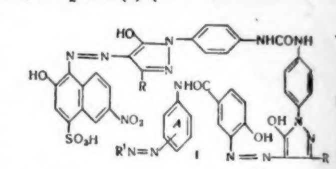
Не растворимые в воде желтые дисазокрасители с хорошими прочностями, пригодные для крашения искусств. смол, лаков и в качестве пигментов для обоев и бумаги, получают сочетанием бисдиазотированного 4,4′-диамино-3,3′-дихлордифенила (I) с производными ацетоацетанилида общей ф-лы *o*-RO — C_6H_4 — NH — — $COCH_2COCH_3$ (R — алкил или арил). Суспензию 50,6 вес. ч. I, 600 вес. ч. воды и 270 объемн. ч. 5 н. HCl бисдиазотируют 52,5 объемн. ч. 40%-ного $NaNO_2$ при 0° и полученный р-р прибавляют к суспензии 86 вес. ч. 2-метокси-N-ацетоацетанилида в разб. CH_3COOH при pH 5,5—4; получают яркий светопрочный зеленовато-желтый дисазокраситель. Краситель с аналогичными свойствами получают также при сочетании I с 2-этокси-или 2-фенокси-N-ацетоацетанилидом. В. У.

20440 П. Металлизируемые дисазокрасители и способ их получения (Colorants disazoïques métallisables, et leur procédé de production) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1071855, 6.09.54 [Teintex, 1955, 20, № 4, 309 (франц.)]

Патентуются металлизируемые дисазокрасители общей ф-лы (I) (R— бензольный или нафталиновый остаток, содержащий группы, способствующие растворению в воде; один R′ — оксигруппа, другой R′— H; R″ — остаток азосоставляющей, не содержащий карбоксильной и сульфогрупп, напр. нафтола, 1-арилпиразолона, ариламидов ацетоуксусной к-ты и т. п.). Красители, после превращения в Cr-комплексы как таковые или на волокне, окрашивают животные и полиамидные волокна в зелено-оливковые до коричневых тона, прочные к свету и мокрым обработкам. Готовые Cl-комплексы окрашивают шерсть в нейтр. или слабокислой ванне. Ю. В.

20441 П. Способ получения полиазокрасителя, обрабатываемого медьотдающими средствами (Verfahren zur Herstellung eines kupferbaren Polyazofarbstoffes) [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 295396, 1.03.54 [Chimia, 1954, 8, № 6, 162 (нем.)]

Трисазокрасители общей ф-лы (I) (R — низший алкил или фенил; R′—остаток *o*-оксибензойной к-ты, сочетающейся в пара-положении к оксигруппе, причем R′ и A могут содержать еще простые заместители) окрашивают с последующей обработкой Cu-отдающими средствами в коричневато-оранжевые цвета, очень прочные к свету и мокрым обработкам. В. У.



20442 П. Способ разделения смеси ароматических оксисоединений. Штегер (Verfahren zur Trennung von Gemischen aromatischer Oxyverbindungen. Steger Oskar). Пат. ГДР 754545, 10.04.54

Патентуемый способ обработки смеси изомерных крезолов, содержащих *n*-крезол (I) с получением полноценных продуктов, заключается в том, что смесь после добавления связывающих к-ту в-в и в случае необходимости подходящего эмульгатора, смешивают с диазотированным ароматич. аминосоединением, взятым в кол-ве, соответствующем всему кол-ву в-в, способных сочетаться или только кол-ву в-в, имеющих свободное пара-положение; в первом случае разделение образовавшихся красителей основано на различной растворимости их в щелочи, во втором случае отфильтровывают образовавшийся краситель. Полученные красители в случае необходимости восстанавливают в соответствующие оксиамины. Смесь, содержащую 0,5 моля *м*-крезола (II) и 0,5 моля I растворяют с помощью ализаринового масла (эмульгатора) и смешивают с осажденным $CaCO_3$, в кол-ве, необходимом для связывания H_2SO_4, вносимой с диазораствором; при 0—5° добавляют 1 моль р-ра сернокислого фенилдиазония, в конце сочетания pH 6,5—6,8; затем р-р обрабатывают при охлаждении 0,55 моля NaOH, при этом растворяется краситель, образующийся из II и незначительное кол-во красителя из I. Краситель из I отфильтровывают. Фильтрат подкисляют 0,1 моля к-ты, отфильтровывают выпавший краситель из I и незначительное кол-во красителя из II. Дальнейшим подкислением выделяют чистый краситель из II. Оба красителя восстанавливают соответственно в *n*-амино-*м*-крезол (III) и *o*-амино-*n*-крезол, образующийся при этом анилин отгоняют с паром. Аналогичную смесь крезолов растворяют с помощью ализаринового масла, прибавляют необходимое для связывания к-ты кол-во $CaCO_3$ и для разделения сочетают лишь с 0,5 молями сернокислого фенилдиазония, проверяя полноту сочетания с II пробой на вытек с р-ром бисдиазотированного бензидина. Краситель отфильтровывают и восстановлением получают III. Из фильтрата выделяют чистый I. Этот способ селективного разделения применяют также и без эмульгатора для смеси, содержащей I и *o*-крезол, причем берут кол-во NaOH, необходимое для растворения смеси крезолов. Пробу на полноту сочетания и обработку реакционной смеси проводят аналогичным образом. А. Е.-С.

20443 П. Получение полиарилметановых красителей типа розанилина. Лукомский, Херрик (Process of producing polyaryl methane dyes of the rosaniline type. Loukomsky Serge A., Herrick Guy S.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 499978, 16.02.54

XUM

Полиаминополиарилметановые красители типа розанилина получают окислением дисперсии лейкосоединения триаминотриарилметана или диаминодиарилметана с избытком ароматич. амина газообразным O_2 в присутствии катализатора [NH_4VO_3 или продукта р-ции $NaVO_3$ с $(CH_3CO)_2O$]. В частности, указан краситель из анилина и *n*-диаминодифенилметана. Описан непрерывный метод, в котором диаминодиарилметан получают в реакционной смеси взаимодействием ангидроформальдегиданилина с избытком анилина в присутствии конденсирующего средства. В. И.

20444 П. Кубовые красители антрахинонового ряда (Vat dyestuffs of the anthraquinone series) [Cassella Farbwerke Mainkur]. Англ. пат. 713512, 11.08.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 11, 515 (англ.)]

Конденсацией *о*- или *м*-галоидбензоилхлорида с 3-амино-8-хлор-1,2-фталоилакридоном получают красновато-синий кубовый краситель, более зеленый и более интенсивный, чем аналогичный краситель, получаемый по англ. пат. 633132 (J. S. D. C., 1950, 66, 301), с применением *n*-галоидбензоилхлорида. Краситель ф-лы (I) получают нагреванием 3-амино-8-хлор-1,2-фталоилакридона с 3-бромбензоилхлоридом 12 час. при 160° в *о*-дихлорбензоле. В. У.

NHCOC$_6$H$_4$Br-*м*; Cl; NH; I

20445 П. Кубовые антрахиноновые красители, способ их получения и применения (Colorants de cuve anthraquinoniques et procédé pour leur préparation. Procédé de teinture et d'impression utilisant lesdits colorants et matières teintes ou imprimées conformes à celles obtenues) [Ciba Soc. An.]. Франц. пат. 1047932, 17.12.53 [Teintex, 1954, **19**, № 7, 548 (франц.)]

NH—CO—R; F; I

Кубовые красители общей ф-лы (I) (R — остаток дифенила, связанный, напр.,— NH-группой в положении 4) окрашивают многие волокна, особенно, хлопок в зеленовато-желтый цвет. О. С.

20446 П. Получение водорастворимых солей сернокислых эфиров трудноэтерифицирующихся лейкосоединений кубовых красителей антрахинонового ряда. Оплигер, Гленц, Шенкель (Process for the manufacture of water-soluble salts of sulfphuric acid esters of leuco vat dyestuffs of the anthraquinone series which are difficult to esterify. Oppliger Walter, Glenz Karl, Schenkel Hans) [Durand und Huguenin A.-G.]. Канад. пат. 503096, 25.05.54

Водорастворимые соли сернокислых эфиров трудноэтерифицирующихся лейкосоединений (I) кубовых красителей антрахинонового ряда получают р-цией кубовых красителей с $ClSO_3H$ (или эквивалентной смесью SO_3 и HCl) в смеси α-пиколина и 10—60% (15—35%) диэтилциклогексиламина, в присутствии тонкоизмельченной Cu или Cu-сплавов и в отсутствие O_2. Описано получение I из 1,5-ди-(4'-хлорбензоиламино)-антрахинона и 8',8''-дибензоиламино-1,4,1'1''-триантримида в присутствии латуни. В. И.

20447 П. Продукты конденсации хлорметилзамещенных ариламиноантрахинонов с фенолами. Рандалл, Ренфру (Condensation products of chloromethylated arylaminoanthraquinones and phenols. Randall David I., Renfrew Edgar E.) [General Aniline Film Corp.]. Пат. США 2677694, 4.05.54

Предложены красители — оксимоноциклич. арилметилариламиноантрахиноны и их замещенные, получаемые конденсацией хлорметилированных в арильной группе ариламинозамещ. антрахинонов с одно- или многоатомными моноциклич. фенолами, могущими содержать галоиды, алкил- или алкоксигруппы. Кроме указанной ариламиногруппы, другие положения антрахинонового ядра красителей могут быть замещены на галоид, низшие алкил или алкоксил, оксигруппу, первичную NH_2-группу, а также вторичную или третичную алкиламиногруппу. Арильный радикал ариламиногруппы представляет собой ядро бензола, дифенила, дифенилметана, нафталина, антрацена, фенантрена или их галоид-, низший алкил-, низший алкокси-, ациламино-замещенные, а также третично-аминозамещенные. Красители растворимы в низкомолекулярных спиртах и кетонах и практически не растворимы в углеводородах, их хлорзамещ. и воде. О. Ч.

20448 П. Антрапиридоновые красители и способ их получения (Anthrapyridone dyestuffs and a process for their manufacture) [Sandoz Ltd]. Англ. пат. 694068, 15.07.53 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1953, 69, № 10, 386 (англ.)]

Патентуются кислотные красители красного цвета, являющиеся сульфопроизводными основания красителя общей ф-лы (I), (R — H, CH_3, Cl, Br, OCH_3 или NO_2; R' — фенил, алкилфенил, дифенил или нафтилфенил; R'' — фенил или нафтил). I получают, напр., нагреванием 1-амино-4-анилино-2-*n*-*трет*-амилфеноксиантрахинона и этилбензоилацетата в нитробензоле в присутствии соды при 130° 24 часа и выделяют охлаждением и прибавлением изопропилового спирта. М. М.

RC$_6$H$_4$OC; NH; OR'; NHR''; I

20449 П. Водорастворимые производные фталоцианинов. Хаддок, Вуд (Water-soluble phthalocyanine derivatives. Haddock Norman H., Wood Clifford) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Канад. пат. 497200, 27.10.53

Предложены растворимые в воде производные фталоцианина (фталоцианин = I), содержащие и не содержащие металла и содержащие в фениленовых циклах основного комплекса I не меньше двух CH_2R-групп [R — остаток третичной сульфониевой, изотиурониевой или четвертичной аммониевой соли растворимой в воде к-ты, напр. галоидоводородной к-ты (в частности, R — остаток метиленизотиурониевой соли галоидоводородной к-ты)]. Указанные соли получают р-цией I, содержащего не менее двух боковых цепей, состоящих из CH_2Cl- или CH_2Br-групп с щел. солями алкил-, аралкил- или арилмеркаптанов; после чего полученный продукт подвергают р-ции со сложным метиловым эфиром, причем меркаптидный остаток превращается в остаток третичной сульфониевой соли. Кроме того, описаны I, содержащие арильные остатки, непосредственно связанные с фениленовыми циклами основного комплекса I; в I содержатся CH_2R-группы в кол-ве *n* (*n* больше 1, R имеет вышеуказанное значение) причем, по крайней мере, *n* — 1 этих групп содержится в арильных остатках. В. У.

20450 П. Получение медных фталоцианиновых красителей. О'Нил (Manufacture of copper phthalocyanine dyestuffs. O'Neal Grady M.) [The Sherwin-Williams Co.]. Канад. пат. 501511, 13.04.54

Фталоцианиновые красители получают при нагревании биурета, орто-соединения общей ф-лы $R(COONH_4)_2$— nH_2O — mNH_3 (*n* от 0 до 3, *m* от 0 до 2 и $n+m$ не более 3; R — замещ. или незамещ. фенил) и Cu-содержащего соединения, в присутствии катализатора. В частности, указано применение биу-

рета в кол-ве 0,66—2 моля на 1 моль орто-соединения и проведение р-ции в пределах т-р: 160—225°, 135—300° и 135—200°. В. И.

20451 П. Цианиновые красители. **Фрай, Ли** (Cyanine dyes. Fry Douglas James, Lea Bernard Alan) [Ilford Ltd]. Пат. США. 2 712 013, 28.06.55

Патентуются цианиновые красители общей ф-лы $RN — C(R^4) = CH — C[CH(COR^2)(COR^3)] = CH — —C(R^5) = N(R^1)X$, где R и R^1— низший алкил; R^2 и R^3— алкил, фенил, алкокси- или фениламиногруппы, содержащие вместе меньше 12 атомов С; R^4— остаток тиазола, селеназола, их бензо- или нафтопроизводных; R^5— остаток оксазола, тиазола или селеназола, или их бензо- или нафтопроизводных. В. У.

20452 П. Производные лейкосоединений кубовых красителей и их получение (Dérivés de leuco-colorants de cuve et leur préparation) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Франц. пат. 1077750, 10.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 491 (франц.)]

Растворимые в воде соли монохлорсульфоуксусных эфиров лейкосоединений кубовых красителей общей ф-лы $R(O — CO — CHCl—SO_3Na)_n$, где R—остаток кубового красителя, n — целое число ≥ 2, получают р-цией галоидопроизводных монохлорсульфоуксусной к-ты и лейкосоединений кубовых красителей в присутствии третичных оснований (напр., пиридина) и превращением в стойкие, растворимые в воде соли действием, напр., соды. Соли этих лейкоэфиров устойчивы при pH 7 или ниже, но легко расщепляются разб. щелочами в присутствии окислителей с образованием исходных красителей; обладают сродством к растительным волокнам, по меньшей мере равным соответствующим сернокислым лейкоэфирам. Способ применим ко всем кубовым красителям (тиоиндигоидным, антрахиноновым и т. п.). Ю. В.

20453 П. Способ получения оптически отбеливающих веществ (Verfahren zur Herstellung eines optischen Aufhellungsmittels) [Ilford Ltd]. Швейц. пат. 294655, 1.02.54 [Chimia, **8**, № 8, 204 (нем.)]

Патентуется оптически отбеливающий материал, отличающийся наличием флуоресцирующих соединений общей ф-лы (I) (R′ и R″ — алкилы, X — кислотный остаток, кольца A и B могут быть замещены не хромофорными группами). М. К.

20454 П. Оптически отбеливающие вещества и способ их получения (Agents de blanchiment optique et leur préparation) [Casella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Франц. пат. 1070056, 16.07.54 [Teintex, 1955, **20**, № 3, 231. 233 (франц.)]

Оптически отбеливающие в-ва, получающиеся при взаимодействии оксиалкилирующих агентов, напр. окиси этилена, окиси пропилена, хлоргидрина гликоля и эпихлоргидрина, со стильбеновыми соединениями, содержащими свободные аминогруппы, напр. с 4,4′-ди-(аминоариламино)-стильбен-2,2′-дисульфокислотой, арильный остаток которых содержит другие заместители, напр. алкилы и алкоксигруппы. Эти в-ва применимы для оптич. отбеливания любых синтетич. волокон и кожи, а также могут быть введены в пластмассы, мыла и бумагу. О. С.

20455 П. Нитрокетоариламины для окраски текстильных волокон (Coloration of textile fibres with nitroketoarylamines) [General Anilin and Film Corp.]. Англ. пат. 696989, 9.09.53 [J. Soc. Dyers and Colourists 1953, **69**, № 11, 464 (англ.)]

Светопрочные желтые красители для ацетатного шелка и найлона получают конденсацией 4-бром-(или хлор)-3-нитро-1-алкилкетобензола с замещ. или незамещ. анилином. Напр., 3-нитро-4-хлор-ацетофенон, анилин и водн. р-р $NaHCO_3$ нагревают с обратным холодильником в течение 16 час. и полученное соединение 3-нитро-4-фениламиноацетофенон перекристаллизовывают из изопропилового спирта. О. С.

20456 П. Способ получения ароматических аминов, сульфированных в аминогруппах, и окислительных красителей их них. **Ланц, Обеллианн** (Procédé de préparation d'amines aromatiques sulfonées sur leurs groupes amino, de colorants d'oxydation au moyen ces amines et produits en résultant. Lantz Robert, Obellianne Pierre) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1072634, 14.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 3, 556 (франц.)]

Обрабатывают сульфирующим агентом 1 моль ароматич. в-ва, замещенного аминогруппой или группой, превращающейся в аминогруппу, или группой, содержащей ту или другую из них; кроме того, могут присутствовать другие заместители. Затем его подвергают обработке, которая переводит соответствующие группы в аминогруппы. О. С.

См. также: 20464

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

20457. Применение хроматографии на бумаге в исследовании волокон. **Дас** (Paper chromatography in fibre research. Das D. B.), Indian Text. J., 1954, **65**, № 771, 156—161 (англ.)

Обзор методов исследования хим. компонентов текстильных волокон путем хроматографии на бумаге. Библ. 103 назв. Л. Б.

20458. Новое в физико-химическом исследовании хлопкового волокна. **Усманов Х. У.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1953, № 3, 459—469

20459. Применение рентгеновских лучей в исследовании хлопкового волокна. **Сигал, Конрад** (X-rays aid cotton research. Segal Leon, Conrad Carl M.), Text. Inds, 1954, **118**, № 12, 116—120 (англ.)

Обзор способов рентгенографич. исследования структуры хлопкового волокна. Л. Б.

20460. Распознавание неокрашенных волокон из луба и листьев. **Банкс, Бембрик** (Identification of undyed bast and leaf fibres. Banks J. N., Bembrick P.), Text. Manufacturer, 1954, **80**, № 955, 375, 376 (англ.)

Описаны методы, применяющиеся для распознавания волокон из луба и листьев различных растений: растворимость в медноаммиачном р-ре, микроскопич. исследование, сожжение и анализ золы. Ни один из этих методов не является вполне удовлетворительным, так как различные волокна в отдельных случаях дают тождественные результаты. Применены хим. методы качеств. анализа. Смесь волокон сначала разделялась на группы путем обработки флороглюцином и HCl. В зависимости от степени инкрустации лигнином волокна окрашиваются по-разному: джут и сизаль в красный цвет, конопля и манильская пенька в розовый; рами и лен не окрашиваются. Затем волокна обрабатываются смесью р-ров $ZnCl_2$ и иода, причем каждый вид волокна приобретает характерную окраску. Для отличия рами от льна применяется метод микроскопич. исследования в глицерине волокна, предварительно обработанного указанным реактивом. Внутренняя структура рами — продольные и нерегулярные поперечные штрихи. У льна — только попе-

речные штрихи. Даны методы приготовления реактивов и волокна. А. Л.

20461. **Практическое применение новых продуктов для очистки шелка. Карбони** (L'impiego pratico dei nuovi prodotti per la purga della seta. Carboni Paolo), Riv. tessile, 1954, 9, № 11, 1269 (итал.)

Водные р-ры продуктов, заменяющих мыло при промывке шелка, имеют более низкий pH, чем мыльные р-ры, и дают хорошую степень расслоения шелка (91,27% против 62,0% с мылом). При промывке необходимо строго соблюдать конц-ию р-ров, т-ру и длительность операций, так как серицин полностью отмывается от шелка уже через 20 мин. З. Б.

20462. **Методы отбеливания льняной костры. Розова З. С.**, Сб. науч.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та лубяных волокон, 1954, 8, 30—40

Исследован хим. состав льняной костры. Вследствие большого содержания в ней лигнина затрудняется обесцвечивание ее в процессе отбеливания. Приведены сравнительные результаты отбеливания льняной костры щелочно-гипохлоритным и щелочно-гипохлоритно-перекисным способами, а также с заменой во втором способе щел. р-ра гипохлорита кислым. Наиболее рациональным оказался третий способ отбеливания при увеличении кол-ва активного хлора для перевода лигнина в хлорлигнин. При этом белизна ткани повысилась на 28% по сравнению со вторым способом. З. П.

20463. **Теория и практика процесса валяния. Гатев** (Теория и практика на тепането. Гатев Т.), Лека промишленост, 1954, 3, № 11, 8—15 (болг.)

На основании советских теорий (Канарского Н. Я., Мельникова Н. и др.) подробно исследованы различные факторы, влияющие на процесс валяния и на его результаты. З. Б.

20464. **Развитие химии красителей и его связь с техникой крашения и печатания. Рат** (Die Entwicklung der Farbenchemie und ihre Beziehungen zur Färberei- und Druckereitechnik. Rath H.), Melliand Textilber., 1955, 36, № 5, 462—465 (нем.)

В обзоре приведены сведения о некоторых новых типах красителей с улучшенными показателями прочности. Н. А.

20465. **Крашение при высокой температуре. Нидерхаузер** (La teinture a haute température. Niederhauser J. P.), Teintex, 1954, 19, № 12, 891, 893—894, 897, 899—900, 903, 905—906, 909, 911 (франц.)

Обзор аппаратуры и методов крашения при высокой т-ре различных текстильных материалов кислотными, протравными для шерсти, прямыми, сернистыми, кубовыми, ацетатными, основными и ледяными красителями. Библ. 74 назв. Л. Б.

20466. **Крашение при высокой температуре. Айрольди** (Tintura ad alta temperatura. Airoldi A.), Tinctoria, 1954, 51, № 10, 366—376 (итал.)

Рассмотрено влияние высокой т-ры на красители (распад мицелл на свободные молекулы) и на волокно (набухание); то и другое способствует быстрому, равномерному окрашиванию. Приведены кривые выбирания красителей в зависимости от т-ры и определена оптимальная т-ра для различных типов красителей; описаны аппараты для крашения под давлением. З. Б.

20467. **Применение новых волокон. Холл** (Use-development of the new fibres. Hall A. J.), Text. Mercury and Argus, 1955, Suppl. March, 81, 83, 97 (англ.)

Обзор методов крашения новых синтетич. волокон и способов их обработки для стабилизации размеров и увеличения сродства к красителям. Указаны способы увеличения износоустойчивости тканей и одежды из шерсти и хлопка путем добавления к ним найлона (25—40% от веса ткани). О. С.

20468. **Обесцвечивание текстильных материалов. Теплиц** (Stripping is a teaser when it has to be done. Teplitz Irving) Text. Bull., 1954, 80, № 8, 70—72 (англ.)

Обзор методов снятия окрасок с изделий из хлопка, вискозного, медноаммиачного и натурального шелка и шерсти. О. С.

20469. **Исследование некоторых естественных красящих веществ. I. Адсорбция красящих веществ красного и черного сандала волокнами. Аршид, Десай, Дафф, Джайлс, Джейн, Макнил** (A study of certain natural dyes. I.— The adsorption of brazilwood and logwood colouring matters by fibres. Arshid F. M., Desai J. N., Duff D. J., Giles C. H., Jain S. K., Macneal I. R.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, 70, № 9, 392—401 (англ.)

Исследована способность гематеина (красящего в-ва сердцевины дерева *Haematoxylon campechianum*), гематоксилина, бразилина и бразилеина (из разновидностей *Caesalpinia*) окрашивать ацетилцеллюлозу, найлон, вискозный шелк и шерсть. Бразилеин и гематеин представляют собой слабые к-ты и сорбируются шерстью и найлоном главным образом из кислых р-ров. Высказано предположение о возможности двух видов связи этих в-в с шерстью и найлоном: образование водородных связей с недиссоциированными молекулами гематеина или бразилеина или взаимодействие анионов красителей с заряженными аминогруппами волокна. Адсорбция резко увеличивается при pH $\sim$ 1 и уменьшается при снижении кислотности (при pH $\sim$ 7). Первое объясняется гидролитич. расщеплением волокна, второе — отталкиванием анионов красителя отрицательно заряженным волокном. Гематоксилин обнаруживает редкую для одного и того же в-ва одновременную субстантивность как к целлюлозе, так и к ацетилцеллюлозе, найлону и белковым волокнам. Найдены величины кажущейся теплоты адсорбции и получены изотермы крашения; по этим данным сделано заключение об образовании водородных связей, более прочных в случае найлона и шерсти и менее прочных для ацетатного шелка. Связь гематоксилина с целлюлозой обусловлена более слабыми силами (силами притяжения Ван-дер-Ваальса). Показано, что гематоксилин может образовать поперечные связи между пептидными группами молекулярных цепей белка. Л. Б.

20470. **О растворимости прямых и кислотных красителей. Мельников Б. Н., Морыганов П. В.**, Коллоид. ж., 1955, 17, № 2, 99—106

Определена растворимость очищ. образцов метилового оранжевого, кислотного оранжевого, кислотного яркооранжевого Ж и прямого синего в воде при т-рах от 25 до 90°, тех же красителей при 25° в присутствии KCl, NaCl и KNO_3, хризофенина и бензопурпурина 10Б в зависимости от навески красителя при т-рах от 25 до 70° и хризофенина в 10%-ных и 20%-ных водн. р-рах пиридина при т-рах 25—65°. Конц-ии красителей определялись колориметрически. Высказано предположение, что в воде до 35—45° растворение идет за счет гидратации частиц, а резкое увеличение конц-ии при дальнейшем повышении т-ры происходит за счет разрыва связей между отдельными молекулами красителей, входящими в агрегаты молекул. Показано существование зависимости растворимости от навески красителя для хризофенина и бензопурпурина, что объясняется колл. характером р-ров. В водно-пиридиновых смесях растворимость хризофенина от навески не зависит. Л. Б.

20471. **Изменение величины мицелл бензопурпурина 4B в процессе крашения хлопка. Сивараджан**

(Variation of micellar size of benzopurpurine 4B during the dyeing of cotton. S i v a r a j a n S. R.), J. Indian Inst. Sci., 1954, **A36**, № 4, 282—292 (англ.)

Исследовано изменение величины частиц в р-рах хим. чистого образца бензопурпурина 4B, содержащих 4; 3,75; 3,33; 3 и 2,5 *г/л* NaCl и 0,004—0,013% додецилсульфата натрия, после выдерживания в течение 24—36 час. и после крашения чистого хлопка при 26 и 75°. Дисперсность измерялась методом светорассеяния при $\lambda = 650$ *мμ*, конц-ия красителя определялась спектрофотометрически. Мол. вес различен для разных конц-ий NaCl и составляет соответственно (при 26°) 1×10^6; $1,54 \times 10^5$; $1,21 \times 10^5$; $0,51 \times 10^5$; $0,21 \times 10^5$ и $0,185 \times 10^5$ (последнее значение для NaCl 2 *г/л* и детергента 0,004%). Величина частиц красителя в присутствии электролита не изменяется в процессе крашения. В отсутствие электролита и при наличии детергента крашение неравномерно, величина частиц изменяется. Детергент образует комплекс с частицами красителя (спектрофотограмма обнаруживает гипсохромный сдвиг и снижение максимума); он повышает выбираемость красителя хлопком, но окраска при этом непрочна. При 75° величина частиц в р-ре чистого красителя в процессе крашения быстро уменьшается; в присутствии электролита (до 0,015 *г/л*) частицы остаются неизменными. Л. Б.

20472. О так называемой «оптимальной» температуре крашения. Ростовцев (O «optymalnej» temperaturze barwienia. R o s t o w c e w W. E.), Przem. włókienniczy, 1955, **9**, № 3, 95—96 (польск.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 17453. О. М.

20473. Проблемы крашения шерсти. Тернер (Problems of the wool dyer. T u r n e r D. L.), Text. J. Australia, 1954, **29**, № 10, 1268—1273 (англ.)

Приведен анализ дефектов крашения на изделиях из шерсти (топсе, пряже, тканях и др.) и смешанных изделиях и изложены причины, вызывающие эти дефекты. Дан ряд практич. рекомендаций по проведению процессов отделки и крашения изделий из шерсти и поставлены задачи по усовершенствованию этих процессов. А. П.

20474. Метод крашения ирагаланами при постоянном давлении (фирма GEIGY). Хирсбруннер (Das statische Irgalan-Druckfärbeverfahren GEIGY. H i r s b r u n n e r H. R.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1955, **10**, № 4, 173—179 (нем.)

Для получения ровных окрасок при крашении шерсти ирагаланами в слабо и умеренно кислых ваннах в закрытых аппаратах особо важна интенсивная циркуляция красильного р-ра. Постоянное давление (1—2 *ати*), развивающееся внутри аппарата за счет нагревания воздуха и испарения воды или искусственно получаемое нагнетанием в аппарат газа (воздуха, азота), создается до начала крашения и способствует равномерной и интенсивной циркуляции красильного р-ра. Крашение в аппарате может производиться при высоких т-рах (до 110°) и при нормальной т-ре кипения. Описаны метод крашения и устройство красильного аппарата. Н. А.

20475. Окраска и отделка одеял. Коханек (Färben und Ausrüsten von Decken. K o c h a n e k H a n s), Z. ges. Textilind., 1954, **56**, № 14, 900—901 (нем.)

Обсуждается вопрос окраски и валки одеял из регенерированной шерсти. Чтобы избежать задубливания поверхности шерсти, рекомендуется применять для валки синтетич. моющие и валочные средства вместо мыльно-содового р-ра. Медленная валка дает лучшие результаты и меньшие отходы. Предварительно обесцвеченная шерсть, а также пряжа на бобинах после промывки окрашиваются в присутствии смачивателя (грестабитоль V) и в-ва для защиты от моли (эвлан Fl). З. П.

20476. Действие солей металлов при крашении шелка. III. Влияние неионогенных веществ на светопрочность и оттенок окрашенного шелка. Нисида, Минэкава (絹織物染色における金属塩類の影響.第3報.非イオン活性剤使用の際の日光堅牢度及び色相.西田健三,峯川啓), 繊維学会誌. Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text und Cellulose Ind. Japan, 1954, **10**, № 10, 492—494 (япон.; резюме англ.)

Найдено, что применение неионогенных в-в как при очистке шелка, так и при крашении его прямыми красителями уменьшает светопрочность, но увеличивает яркость оттенков окрашенного шелка. Соли, содержащиеся в воде, применяемой в операциях очистки и крашения, повышают светопрочность окрасок. М. К.

20477. Крашение и отделка смесей ацетатного волокна с шерстью. Меллор (La teinture et l'achèvement des mélanges de fibre d'acétate et de laine. M e l l o r A.), Rayonne et fibres synthét., 1954, **10**, № 1, 47, 49, 50 (франц.)

Смесь ацетатного волокна с шерстью обладает такими термоизоляционными свойствами, как и чистая шерсть. Кроме того, в присутствии ацетатного волокна заметно уменьшается свойлачивание шерсти в процессе обработки и последующей стирки. Для закрашивания шерсти с резервированием ацетатного волокна применяют кислотные, металлсодержащие и хромирующиеся красители по обычным методам. Для закрашивания ацетатного волокна и резервирования шерсти применяют некоторые нерастворимые в воде дисперсные красители в присутствии неионогенных в-в, напр. диспергсола VL. Для однованного крашения обоих волокон применяют смесь дисперсных красителей с кислотными, окрашивающими шерсть в нейтр. ванне. О. С.

20478. Отделка и крашение смешанных тканей. Хёк (Finitura e tintura dei tessuti di fiocco e di mischie fiocco-lana. H o e c k H e l m u t), Riv. tessile, 1953, **8**, № 9, 1237, 1239—1241 (итал.; резюме франц.)

20479. Новый способ крашения тканей методом плюсования. Бисшопинк (Ein neues Foulard-Verfahren. B i s s c h o p i n k H e i n z), Z. ges. Textilind., 1955, **57**, № 5, 269—270 (нем.)

Предлагаемый, в частности для крашения прямыми красителями, метод плюсования состоит в том, что на ткань при помощи сопел разбрызгивается р-р красителя с т-рой 95—98° (или выше, если к р-ру добавляются электролиты); движение ткани и разбрызгивание р-ра красителя синхронизированы. Вследствие высокой т-ры красильного р-ра конц-ия красителя в нем выше, поэтому удается получить любые оттенки, даже самые глубокие. Жидкость быстро проникает в структурные элементы ткани и краситель быстро фиксируется. Красильная ванна хорошо используется и потери красителя снижаются. А. П.

20480. Крашение протравными красителями. Диркес (La teinture par les colorants sur mordant. D i e r k e s G.), Rayonne et fibres synthét., 1954, **10**, № 1, 65—67, 69, 71, 73, 75, 77, 79, 81, 82 (франц.)

См. РЖХим, 1955, 44358. О. М.

20481. Крашение волокна сернистыми красителями на центрифугальных аппаратах. Сладкопевцева Г. Е. (Färben von Fasern mit Schwefelfarbstoffen auf Zentrifugalapparaten. S l a d k o p e w z e w a), Textil- und Faserstofftechnik, 1955, **5**, № 4, 262—263 (нем.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 38619. О. М.

20482. Крашение ацетатного шелка из растворов в органических растворителях. Дагган (Solvent-dyeing acetate. D u g g a n P a u l C.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, № 6, P202 (англ.)

Для получения ярких и прочных окрасок на ацетатном шелке его сначала окрашивают обычным способом дисперсными красителями, а затем подкрашивают яркими красителями других классов, напр., кислотными или кубовыми. Крашение последними можно производить по 2 методам: 1) из спиртоводн. р-ров с высоким содержанием (~ 75%) CH_3OH или C_2H_5OH в присутствии в-в, способствующих набуханию волокна, напр. NaCNS, или без них; 2) из смеси органич. к-ты, минер. к-ты и (или) органич. р-рителя. Работа по этим методам требует большой тщательности, так как конц. р-ры спирта огнеопасны, кислые р-ры выделяют вредные газы и требуют хорошей вентиляции. Для регенерации ценного р-рителя требуются регенерационные устройства. Крашение лучше всего проводить на плюсовке, соединенной с промывными коробками. Большое значение имеет равномерный отжим. О. С.

20483. Изучение применения интенсификаторов-носителей при крашении полиэфирного волокна дакрон. Зиммерман, Мекко, Карлин (A study of carriers in dyeing dacron polyester fibre. Zimmermann C. L., Mecco J. M., Carline J.), Fibres, 1954, **15**, № 11, 377—378 (англ.)

При крашении волокна дакрон красителями для ацетатного шелка хорошими интенсификаторами-носителями являются эмульсии типа «масло в воде», в которых эмульгатором является натриевая соль сульфокислоты диоктилового эфира янтарной к-ты. Наилучшим интенсификатором-носителем является эмульсия метилсалицилата (I), открывающая возможность крашения волокна дакрон при низких т-рах. Краситель, проникающий в волокно при добавке эмульсии I за 20 мин. при 70°, в присутствии других интенсификаторов-носителей при этой т-ре почти совсем не проникает в волокно в течение 2 час. Крашение в присутствии эмульсии I не оказывает влияния на прочность и эластичность волокна. I не обладает токсичностью и легко удаляется с волокна при промывке. Н. С.

20484. Крашение полиэфирного волокна дакрон и смесей его с другими волокнами. Лосиус, Мёнье (La teinture de la fibre de polyester «dacron» suele et en mélange avec d'autres fibres. Laucius J.-F., Meunier P. L.), Textielwezen, 1954, **10**, № 10, 51, 53, 55—58 (франц.)

Обзор методов крашения и печатания дакрона и его смесей с шерстью и хлопком. Библ. 19 назв. О. С.

20485. Исправление к статье «К вопросу о конструировании аппаратуры для крашения». Гийермен (Erratum) Teintex, 1953, **18**, № 11, 707 (франц.) К РЖХим, 1954, 50694.

20486. Печатание резервов по нафтоловой основе. Сюй Цзай-сю, Тань Янь-нин (納富妥咖啡底色防染印花. 須再修, 譚延寧), 染化, Жаньхуа, 1954, № 7, 15—17 (кит.)

Описаны опыты по печатанию резервов по нафтоловой основе, проводившиеся на фабрике «Синьгуан». Приведены рецептуры и указаны температурные режимы отдельных процессов. Испытания прочности тканей и окраски дали хорошие результаты. К. Ч.

20487. Различные способы печатания тканей с применением фотографических методов. Кох (Chromlichtdruck, waschfeste Photoabzüge und Photonedruck. Koch Hellmut), Melliand Textilber, 1954, **35**, № 8, 886—887 (нем.)

По одному из способов печатания ткань в течение 20 мин. на рассеянном свету обрабатывают 5%-ным р-ром хромпика, сушат в темноте, экспонируют через негатив и моют. После этого производится крашение протравными красителями, фиксирующимися только на освещенных местах. Прочные к стирке отпечатки могут получаться с помощью некоторых антразолевых красителей. Другой способ, названный фотон-печатью (появившийся в 1945 г. в США), использует красители, изменяющиеся от света ртутной лампы, но его хим. сущность неизвестна. В. Ш.

20488. Об аппретах придающих жесткость. Эрнст (Über die Steifappretur. Ernst W.), Textil-Rundschau, 1954, **9**, № 9, 480—482 (нем.)

В зависимости от того, откладывается ли аппретирующее в-во внутри волокна, на его поверхности или на поверхности ткани получается различный эффект отделки. Низкомолекулярные в-ва, образующие р-ры с низкой вязкостью, проникают внутрь волокна, в-ва с большим мол. весом пропитывают ткань, но не пропитывают волокна, а обволакивают, склеивая их между собой; высоковязкие аппреты не проникают даже внутрь ткани, отлагаясь на ее поверхности, образуют непрерывную пленку, что обеспечивает наибольшую жесткость. Описаны различные аппретирующие в-ва (крахмал и продукты его переработки, термопластичные и термореактивные смолы). Термопластичные полимеры, наносимые из водн. дисперсий, откладываются на волокне отдельными частичками. Для превращения их в пленку необходима термообработка. Нарушенные пленки термопластичных смол легко восстанавливаются в процессе глажения, чего не происходит в случае термореактивных смол. З. П.

20489. Причины усадки тканей. Архангельский Н. А., Текстильная пром-сть, 1955, № 2, 33—37

На основании изучения процессов усадки волокон, пряжи и тканей установлено, что при усадке тканей происходит существенное изменение их структуры (изгиб нити), усадка же волокна и пряжи сравнительно невелика. Процесс усадки тканей рассматривается как переход ткани в равновесное состояние путем взаимного изгиба нитей одной системы (основы или утка) вокруг нитей другой системы. Усадка тканей зависит от их переплетения и в значительной мере определяется возможностью большего или меньшего изгиба нитей при влажных обработках. Действие увлажнения на усадку объясняется набуханием волокон и нити в целом: разбухшие нити оказывают давление в участках пересечений на нити другой системы, что и вызывает деформацию и изгиб нитей, испытывающих давление. Наиболее радикальный способ устранения усадки — проведение принудительной усадки на спец. машинах в заключительных операциях отделки. Второй путь — применение спец. аппретов для придания тканям безусадочности. О. С.

20490. Усадка шерстяных и смешанных тканей. Садов Ф. И., Шиканова И. А., Шарков М. И., Текстильная пром-сть, 1955, № 6, 31—33

Приводятся результаты исследования по влиянию отделочного оборудования на усадку шерстяных и смешанных тканей (Т). Отмечается особое значение установки на сушильно-ширильной машине механизма опережения, обеспечивающего накалывание Т на иглы в свободном состоянии (в виде складок). Это достигается благодаря разнице скоростей подающих Т валиков и цепи. Запас Т между иглами исчезает в процессе сушки вследствие релаксации волокон, что вызывает уменьшение длины Т. Установлено, что при сушке Т необходимо каждый раз находить оптимальный процент опережения в зависимости от характера сырья и предварительной вытяжки Т перед сушкой. Отмечено также влияние на усадку Т усадочной машины и заключительного декатира. Усадочная машина снимает остаточные деформации, приобретенные или оставшиеся после сушки; заключительный декатир выравнивает поверхность Т. Л. С.

ХИМ

20491. Наш опыт обработки штапельного полотна. Волков М. А., Кочергин Е. М., Текстильная пром-сть, 1955, № 1, 31—35

Для обработки штапельного полотна на оборудовании для хлопчатобумажных тканей были сделаны некоторые дополнительные приспособления, как то: оттягивающие ролики перед барабанами для снижения обрывности, ширители перед плюсовками и красильно-проходными аппаратами. Кроме того была углублена гравировка печатных валов и изменена вся система натяжения ткани. Сушка ткани после отделки ее стеароксом производилась в завесной сушилке. Было достигнуто понижение усадки штапельного полотна от стирки. З. П.

20492. Применение алкилсульфата натрия в отделочном производстве. Емельянов А. Г., Текстильная пром-сть, 1955, № 3, 38—40

Описаны свойства моющего препарата, представляющего собой алкилсульфат натрия (растворимость, стойкость к жесткой воде, смачивающая, пенообразующая, эмульгирующая и моющая способность) по сравнению с олеиновым мылом и препаратом ОП-10. Алкилсульфат натрия может применяться для повышения капиллярности ткани в процессе варки (добавка 1—3 *г/л*), для повышения устойчивости печатных красок из диазоля алого К и диазоля оранжевого О (добавка 3—5 *г* на 1 *кг* печатной краски), для смягчения штапельной ткани при промывке или при аппретировании с последующей воздушной сушкой и для промывки набивных и крашеных тканей в комбинации с мылом, что повышает яркость и чистоту цвета. З. П.

20493. Поверхностноактивные вещества, применяемые в текстильной промышленности. Пачифико, Жьер (Surfactants used in textile applications. Pacifico Carl, Giers Serge), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 4, 231—235 (англ.)

Рассмотрены технологич. операции текстильной пром-сти, в которых используются поверхностноактивные в-ва. Ф. Н.

20494. Натриевые соли алкиларилсульфокислот как вещества, повышающие качество хлопчатобумажного шинного корда при мокром прядении. Амбеланг, Шоттон, Готшок, Стивенс, Смит (Alkarylsulfonates as conditioners in wet-twisting cotton tire cord. Ambelang J. C., Shotton J. A., Gottschalk G. W., Stevens H. P., Smith G. E. P.), Industr. and Engng Chem., 1953, **45**, № 1, 204—10 (англ.)

К в-вам, повышающим прочность хлопчатобумажного корда, относятся натриевые соли алкиларилсульфокислот (I). На серии синтезированных I было доказано, что наибольший эффект получается при использовании солей алкилнафталинсульфокислот с длиной алифатич. цепи от 14 до 18 атомов С. В. Б.

20495. Двуокись тиомочевины — новый восстановитель, применяемый при крашении тканей (Il diossido di tiourea nuovo agente riducente per la stampa e la tintura. A. A.), Tinctoria, 1954, **51**, № 12, 449—451 (итал.)

При нагревании или в присутствии щелочей двуокись тиомочевины (I) переходит в сульфоксиловую к-ту, обладающую сильными восстановительными свойствами. Р-р I применяется при печатании на шерсти и шелке индигоидными, кубовыми антрахиноновыми и неолановыми красителями. З. Б.

20496. Сравнительная растворимость натуральных и синтетических волокон. Прейгер (Comparative solubilities of natural and man-made fibers. Praeger Siegfried S.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, № 9, 281—282 (англ.)

Предложен метод колич. определения натуральных и синтетич. волокон в смешанных тканях, основанный на различной растворимости волокон в некоторых р-рителях. Приведены данные о растворимости отдельных волокон в 5%-ном р-ре NaOH, 6 н. HCl, ацетоне, диоксане, в р-рах $ZnCl_2$ (66,7 и 57,1%-ных) и др. Указаны оптимальные условия обработки ткани отдельными р-рителями (кол-во р-ра, т-ра, длительность обработки). Предварительно микроскопич. исследованием устанавливают тип волокна, из которого состоит ткань. Затем последовательно обрабатывают ткань соответствующими р-рителями и, по потере веса после каждой обработки, определяют колич. содержание в ней каждого волокна. Н. А.

20497. Реакции на поверхности раздела мокрого и сухого волокнистого материала. Шаффер, Аппел, Форциати (Reactions at wet-dry interfaces on fibrous materials. Schaffer Robert, Appel Wm. D., Forziati Florence H.), J. Res. Nat. Bur. Standarts, 1955, **54**, № 2, 103—106 (англ.)

При погружении одного конца полоски ткани из хлопка в воду на поверхности раздела между мокрой и сухой тканью образуется коричневая линия. Окрашенная линия появляется в результате процессов окислительной деструкции и образования оксицеллюлозы. Продукты распада флуоресцируют в УФ-свете, растворяются в воде и обладают восстановительными свойствами. Среди растворимых продуктов деструкции обнаружена глюкуроновая к-та, формальдегид и муравьиная к-та. Были проведены исследования ткани из хлопка, найлона, ацетилцеллюлозы и бумаги из кварцевых волокон при погружении в р-рители — бензол, ксилол, хлороформ, *н*-пентан и дистил. вода. Опыты проводились при 23—33°, в атмосфере кислорода и азота, при дневном свете и в темноте. Установлено, что в присутствии кислорода во всех образцах происходят хим. превращения, причем в органич. р-рителях р-ции протекают в жидкости, а в воде окислительный распад имеет место в волокнистом материале. При всех этих р-циях на поверхности раздела образуется коричневая линия, которая флуоресцирует в УФ-свете. В атмосфере азота найлон и кварц не подвергаются окислительному распаду. Окислительная деструкция на поверхности раздела не является фотохим. процессом, так как протекает и в темноте. П. Ч.

20498. Применение источников искусственного света для определения светопрочности окрасок. Мак-Ларен (The use of fading Lamps for determining light fastness. McLaren K.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 12, 553—556 (англ.)

Расхождение результатов определения светопрочности окрасок при естественной и искусств. инсоляции зависит от различий спектрального состава источников света и особенно от т-ры и влажности среды и образца. Эти условия испытаний должны соответствовать условиям нормальной эксплуатации и устанавливаться (для каждого вида источника) по серии стандартных образцов. Л. Б.

20499. Предварительное изучение прочности тканей на истирание при одновременном действии света, химической чистки и стирки. Зук, Мак (A preliminary study of the abrasion resistance of fabrics when test units of abrasion are combined with test units of laundering, drycleaning and light. Zook Margaret O., Mack Pauline Beery), Amer. Dyestuff Reporter, 1954, **43**, № 3, 61—66 (англ.)

Приведены данные о прочности окрашенных тканей на истирание, а также данные об изменении окраски и прочности тканей на разрыв после их истирания, стирки и хим. чистки при раздельном и совместном действии указанных обработок. Хим. чистка и стирка могут значительно изменить прочность ткани на исти-

рание. Поэтому испытание на истирание должно проводиться для окрашенных тканей при совместном действии указанных обработок. А. П.

20500. Методы испытания тканей, покрытых виниловыми смолами. Керр (Test procedures are diverse for vinyl-coated fabrics. Kerr Thomas J.), Text. World, 1953, **103**, № 2, 141, 276, 278, 280, 282 (англ.)

20501. Различия в определении количества минерального утяжелителя на шелке аналитическим методом и методом, практически применяемым на красильных фабриках. Карбоне (Differenza di valutazione di una carica minerale su seta, fra il metodo analitico e quello di tintoria. Carbone Paolo), Riv. tessile, 1955, **10**, № 2, 165—166 (итал.; резюме англ., франц., нем.)

Аналитический метод (определение веса шелка по кол-ву фиброина, устанавливаемому по содержанию азота) и метод, обычно применяемый на красильных ф-ках (по привесу), дают расхождения в определении кол-ва утяжелителя. Это расхождение может достигать 7%. З. Б.

20502 П. Очистка шелка. Такахаси (Refining of silk. Tkahashi Masataro). Япон. пат. 604, 16.02.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 3, 1698 (англ.)]

Шелк нагревают при 70—80° в воде, содержащей 0,5% буры, промывают и нагревают при 80—90° в воде, содержащей 1% $Na_2S_2O_3$ и 0.2% H_2SO_4. Затем серицин шелка фиксируют погружением в 10%-ный CH_2O на 2—3 часа или в 10%-ный р-р $CrCl_3$ на 15—20 мин. при 80—90° и сушат при 90—100°. О. С.

20503 П. Стойкий продукт для беления текстильных материалов и способ его получения (Produit stable pour le blanchiment de matières notamment de matières textiles et procédé pour sa fabrication) [Société d'ElectroChimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine]. Швейц. пат. 289967, 16.07.53 [Chimia, 1954, **8**, № 2, 56 (нем.)]

Отбеливающее средство, применяемое для текстильных материалов, содержит хлорит щел. или щел.-зем. металла и соединение фтора. О. С.

20504 П. Отбеливание целлюлозных волокон (Bleaching cellulose fibres) [Chicopee Manufacturing Corp.]. Англ. пат. 702300, 13.01.53 [Dyer, 1954, **111**, № 3, 194 (англ.)]

Способ отбеливания обесцвеченного, но с недостаточной степенью белизны, хлопка состоит в том, что волокно выдерживают в р-ре, содержащем белящее в-во в неактивном состоянии, напр., при т-ре ниже т-ры его разложения, а затем его активизируют, напр. повышением т-ры. Неактивное состояние белящего в-ва достигают также прибавлением стабилизаторов или буферных в-в, напр., Na_2SiO_3 в присутствии небольшого кол-ва Na_2CO_3; активизируют его добавлением большого кол-ва Na_2CO_3. Пример: 100 *г* отваренного хлопка с числом отражения по Гюнтеру 68 погружают в 1 *л* белящего р-ра, содержащего 0,775 *г* H_2O_2, 1 *г* Na_2SiO_3 и 1 *г* Na_2CO_3 на 2 часа при $\sim$24°, затем ванну нагревают до 85° и выдерживают при этой т-ре 3 часа; хлопок промывают и сушат. Белизна полученного хлопка соответствует числу отражения по Гюнтеру 90. О. С.

20505 П. Беление изделий из полиамидного волокна (Werkwijze voor het bleken van textielproducten, bestaande uit polyamiden, waarbij deze eerst worden behandeld met een oplossing van hypochloriet en daarna met een reductiemiddel, alsmede de aldus gebleeckte textielproducten) [Onderzoekingsinstituut Research]. Голл. пат. 75077, 15.06.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 2089 (англ.)]

Для удаления хлора, остающегося в изделиях из полиамидного волокна после беления гипохлоритом, их обрабатывают восстановителем при т-ре выше 80°. Лучшие результаты достигаются при обработке $Na_2S_2O_4$ или его формальдегидными производными при 90—95°. Менее пригодны $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_3$ и Na_2SO_3. Напр., беление производится при т-ре $\sim$ 20° р-ром гипохлорита (0,5 *г/л* активного хлора) при pH 8—10 или 3—4 в течение 1/4—2 час. Для удаления хлора изделие затем обрабатывается при 90—95° р-ром $Na_2S_2O_4$ (1 *г/л*) 5 мин. А. П.

20506 П. Усовершенствование обработки тканей жидким кремнийорганическим каучуком. Хамфри, Соболь (Perfectionnements au traitement des étoffes par un caoutchouc silicone liquéfié. Humphrey Bingham J., Sobol Thomas J.) [The Connecticut Hard Rubber Co.]. Франц. пат. 1067326, 15.06.54 [Teintex, 1955, **20**, № 2, 127 (франц.)]

Для замасливания текстильных нитей, в частности стеклянных, вискозных, полиамидных и акрилонитрильных, их пропитывают жидким кремнийорганическим каучуком и, в случае надобности, в последующих стадиях переработки вулканизуют. М. Л.

20507 П. Замасливатели. Хуттенлохер, Шиффнер (Schmälzmittel. Huttenlocher Richard, Schiffner Rudolf) [Zschimmer und Schwarz vormals Chemnitz]. Пат. ФРГ 912389, 28.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **125**, № 49, 11335 (нем.)]

При переработке текстильных волокон на ленточных машинах с гребенными планками и чесальных машинах рекомендуется применять замасливатели, представляющие собой аммонийные или щел. соли сульфиновых к-т, получ. по способу, описанному в герм. пат. 764807, или соли этих к-т с органич. основаниями. П. Ч.

20508 П. Способ крашения кислотными красителями. Фукс, Хаппе (Verfahren zum Färben mit sauren Farbstoffen und Färbepräparate. Fuchs Sigismund, Happe Wilhelm) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 913285, 10.06.54 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 12, 1199 (нем.)]. Доп. к пат. 903326

В красильные ванны добавляют наряду с обычно применяемыми к-тами и Na_2SO_4 восстановители, не реагирующие с красителем, или же процесс крашения проводят в атмосфере, не содержащей, по возможности, кислорода. См. РЖХим, 1956, 1942. Е. Т.-Е.

20509 П. Резервный способ крашения синтетических полиамидных волокон (Procédé de production de réserves sur les fibres polyamidiques synthétiques et produits obtenus par ce procédé) [J. R. Geigy S. A.]. Франц. пат. 1034763, 31.07.53 [Bull. Inst. text. France, 1954, № 44, 166 (франц.)]

Предложен резервный способ крашения смешанных тканей из предварительно окрашенных или неокрашенных полиамидных волокон и природных белковых волокон, окрашенных кислотными красителями для шерсти. По этому способу синтетич. волокона могут остаться неокрашенными, если до или в процессе крашения они подвергаются действию синтетич. дубильных в-в — продуктов конденсации нафталинмоносульфокислот, диоксидифенилсульфонов и формальдегида в слабокислой среде. С. Б.

20510 П. Способ крашения полимеров акрилонитрила (Procédé pour la coloration de polymères d'acrylnitrile) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik (J. G. Farbenindustrie, A. G. «In. Auflösung»)]. Франц. пат. 1032955, 7.07.53 [Teintex, 1953, **18**, № 12, 805 (франц.)]

Способ крашения сополимеров акрилонитрила ($\sim$90%) с другими полимеризуемыми азотсодержащими соединениями, напр., винилпирролидоном, винилкапролактамом, акриламидом, метакрилметиламидом или акриланилидом, состоит в том, что применяют краси-

ХИМ

тели, способные окрашивать простые или сложные эфиры целлюлозы. О. С.

20511 П. Способ кубового крашения текстильных материалов (Procédé de teinture à la cuve des matières textiles) [Lankro Chemicals Ltd]. Франц. пат. 1040476, 15.10.53 [Teintex, 1954, **19**, № 5, 393 (франц.)]

Способ состоит в том, что в красильный р-р вводят 0,025—1 *г/л* катионактивного соединения общей ф-лы: $RCON(R')\cdot CH_2\cdot CH(R^2)N(R^3)(R^4)(R^5)$ (R — алкил, или аралкил насыщ. или ненасыщ., содержащий 8—20 атомов C, R′— H, алкил или аралкил замещ. или незамещ., R^2— H или алкил, R^3, R^4 и R^5— H, алкилы или аралкилы, одинаковые или различные, или атомы, необходимые для образования с атомом N гетероциклич. основания, напр. морфолина, пиридина или никотина) и одно или несколько неионогенных соединений с высоким мол. весом, в качестве защитных коллоидов. О. С.

20512 П. Способ получения на ацетилцеллюлозных волокнах и на волокнах из линейных полиамидов и полиуретанов окрасок, не изменяющихся при повторном крашении (Procédé d'obtention de teintes solides à la surteinture sur de l'acétyl-cellulose ainsi que sur des polyamides ou polyuréthanes linéaires) [Naphtol Chemie Offenbach]. Франц. пат. 1062326, 21.04.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 490 (франц.)]

Обрабатывают указанные материалы в водн. р-ре основаниями общей ф-лы $H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2N(R)R'$ (фенильное ядро может содержать другие заместители, напр. алкил-, алкокси-, арилоксигруппы или галоиды; R — H или алкил, R′ — алкил, аралкил, арил или гидроароматич. остаток; R не является H, если группа $-SO_2N(R)R'$ находится в орто-положении к аминогруппе или если R′ — алкил, содержащий не меньше 3 атомов C) и цел. соединениями ариламидов 2,3-оксинафтойной к-ты, содержащими в ариламидном остатке алкоксигруппу, а возможно и другие заместители, напр., галоиды, метил- или алкоксигруппу; затем диазотируют на волокне и проявляют окраску в горячей ванне. О. С.

20513 П. Способ крашения смешанных текстильных материалов из полиамидных волокон и хлопка, штапельного волокна, вискозного или медноаммиачного шелка (Verfahren zum Färben von Textilmischwaren aus Polyamidfasern und Baumwolle, Zellwolle, Viskosekunstseide oder Kupferkunstseide) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 884490, 11.07.53 [Chem Zbl., 1954, **125**, № 13, 2919 (нем.)]

Смешанные ткани окрашивают однованным способом прямыми или азокрасителями, полученными сочетанием диазотированной примулинсульфокислоты с 2-фениламин-8-оксинафталин-6-сульфокислотой, при постепенно повышающейся т-ре и при р-ции среды, близкой к нейтральной. Т-ру повышают и pH ванны понижают (напр., до 6,5—5) до тех пор, пока оба волокна не окрасятся однотонно. О. С.

20514 П. Препарат для набивки или крашения текстильных материалов. Л и, Б у т (Präparat zum Bedrucken oder Färben von Textilien. L e e S a m u e l, B o o t h A r t h u r) [Interchemical Corp.]. Пат. ФРГ 896939, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 15, 3389 (нем)]

Препарат для набивки или крашения тканей представляет собой гелеобразующую окрашенную суспензию твердых полиэтиленов (I) в летучей органич. жидкости (II) или эмульсию с внутренней водн. фазой и внешней несмешивающейся с водой фазой, являющейся окрашенной гелеобразующей суспензией **I** в **II**. **II** может также содержать полимеризующееся соединение с высоким мол. весом, напр., полиизобутилен с мол. в. 1000. О. С.

20515 П. Крашение и печатание волокон из простых и сложных эфиров целлюлозы антрахиноновыми азометиновыми красителями. Г р о с м а н, К е р н (Process for dyeing and printing fibers from cellulose esters and cellulose ethers by means of anthraquinone azomethine dyestuffs. G r o s s m a n P a u l, K e r n W a l t e r) [Ciba Ltd]. Канад. пат. 500672. 16.03.54

Для крашения и печатания волокон из простых и сложных эфиров целлюлозы, а также других аналогичных волокон применяется в тонко дисперсной форме 1-аминоантрахинон, содержащий азометиновую группу в положении 2; к красителю можно добавлять диспергатор. Можно также применять 1,4-диаминоантрахинон, имеющий в том же положении азометиновую группировку или 1,4-диаминоантрахинонбутилазометин. З. П.

20516 П. Способ повышения прочности окрасок и набивок водорастворимыми красителями. Н ё й е в е л ь т (Verfahren zum Verbessern der Echtheitseigenschaften von Färbungen oder Drucken, hergestellt aus wasserlöslichen Farbstoffen. N e u e w e l t O t t o A l b r e c h t) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 924511, 3.03.55 [Textil-Praxis. 1955, **10**, № 6, 612 (нем.)]

Для повышения прочности окрасок и набивок их обрабатывают водн. р-рами продуктов конденсации альдегидов с азотистыми соединениями, содержащими не меньше одной группировки — $N = C(-N=)_2$. Эти продукты получают конденсацией 1 моля азотистого соединения с избытком альдегида (преимущественно 2—4 моля) в присутствии менее 1 моля к-ты на 1 моль азотистого соединения. Ю. В.

20517 П. Печатание пигментами тканей из стекловолокна. Л а - П ь я н а, Х а у т (Method for printing pigment colors on glass fabrics. L a P i a n a F r e d G., H o u t h G e o r g e N.) [Stein, Hall and Co., Inc.]. Пат. США 2664365, 29.12.53

Способ нанесения пигмента на ткань из стекловолокна основан на использовании пасты, содержащей пигмент и связующее. Связующее состоит из: 10—50 вес. % водн. дисперсии, содержащей до 60 % твердой смолы (поливинилхлорида, поливинилиденхлорида, сополимера винил- и винилиденхлорида); 5—40 вес. % невулканизованного латекса СК из бутадиена с содержанием 30—70 вес. % твердых частиц; 5—25 вес. % водорастворимой термореактивной мочевиноформальдегидной смолы; 50—85%$\sim$2%-ного водн. р-ра альгината. Напечатанная ткань сушится и затем обрабатывается водн. р-ром хромовой к-ты, ацетата хрома или основной уксуснокислой соли алюминия. П. Г.

20518 П. Устойчивые препараты для аппретирования текстильных материалов (Haltbares Präparat zum Appretieren von Textilien) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik (J. G. Farbenindustrie Aktiengeselschaft «In Auflösung»)]. Швейц. пат. 290252, 1.08.53 [Chimia, 1955, **8**, № 2, 56 (нем.)]

Препарат состоит из смеси содержащих ацилируемые группы коллоидов с образующими аминопласты метилольными соединениями и солями высокомолекулярных оснований. О. С.

20519 П. Составы для шлихтования и аппретирования. К а л к и н с, Г р е м и н г е р (Coating and sizing composition. C a l k i n s M y r o n F., G r e m i n g e r G e o r g e K. Jr) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2697666, 21.12.54

Для шлихтования и аппретирования предложен 5—15%-ный водн. р-р смеси, состоящей из 25—90% водорастворимой метилцеллюлозы и 75—10% N-ацетилэтаноламина. П. Ч.

20520 П. Средство для шлихтования и аппретирования. Х е р т (Schlichte- und Appreturmittel. H o r t h H a n s). Пат. ФРГ 903325, 4.02.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6622 (нем.)]

К смеси, напр., 30 ч. животного клея (мездрового или костного) и 20 ч. мочевины добавляется 5 ч. CH_3COONa, чтобы избежать кристаллизации мочевины. Л. Ф.

20521 П. **Способ придания несминаемости целлюлозным текстильным материалам** (Procédé pour rendre infroissables des textiles contenant de la cellulose) [Chemische Fabrik Theodor Rotta]. Франц. пат. 1040171, 13.10.53 [Teintex, 1954, **19**, № 3, 209 (франц.)]

Способ придания целлюлозным материалам несминаемости путем обработки их эмульсией, содержащей гидрофобные в-ва, напр. воски или сульфированные масла, и бораты, состоит в том, что к эмульсии добавляют минер. или органич. гигроскопич в-ва, напр., цитрат или сульфат натрия; pH эмульсии устанавливают в пределах 7—10 посредством буферного р-ра. Эффективность способа обусловлена тем, что содержание влаги в целлюлозе сохраняется практически постоянным. О. С.

20522 П. **Продукты конденсации, придающие тканям несминаемость** (Produits de condensation permettant de rendre les tissus infroissables) [Bozel-Maletra, Soc. Industrielle de Produits Chimiques]. Франц. пат. 1045483, 26.11.53 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 4, 774—775 (франц.)]

Указанные продукты получаются конденсацией мочевины с глиоксалем в кислой среде; образующееся соединение затем конденсируют в щел. среде с CH_2O в таких соотношениях, чтобы только один активный атом H продукта первой конденсации был замещен метилольной группой. Далее конденсируют в кислой среде полученное метилольное производное с алифатич. спиртом, содержащим 10—20 атомов C, в таких соотношениях, чтобы только одна метилольная группа была этерифицирована. Наконец, конденсируют продукт неполной этерификации с CH_2O и мочевиной, причем на ~ 2 моля CH_2O должен приходиться 1 моль мочевины. О. С.

20523 П. **Обработка шерстяных материалов для придания устойчивости к свойлачиванию. Фечер** (Felting resistant treatment for woolen materials. Fetscher Charles A.) [Cluett, Peabody and Co., Inc.]. Пат. США 2704729, 22.03.55

Обработку шерстяных материалов с целью придания им устойчивости к свойлачиванию при стирке ведут, пропитывая их смесью водн. эмульсий, одна из которых приготовлена из высокомолекулярного гомополимера бутадиена, а другая — из сополимера акрилонитрила и бутадиена, при содержании акрилонитрила 20—40%; избыток смеси удаляют из пропитанного материала, оставляя кол-во эмульсии, отвечающее содержанию на волокне 2—8% твердых полимеров, и затем высушивают пропитанный материал. Н. А.

20524 П. **Получение N-ациламиномеркаптанов и применение их для обработки белковых текстильных материалов** (Production of N-acylamino mercaptans and the treatment of proteinaceous materials) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 718063, 10.11.54 [J. Soc. Dyers and Colourists., 1955, **71**, № 1, 54 (англ.)]

Способ устойчивой стабилизации формы белковых текстильных материалов состоит в пропитке их водн. р-ром продуктов взаимодействия этиленимина с соединением типа $R \cdot CO \cdot SH \rightleftarrows R \cdot CS \cdot OH$ (R — метил или фенил). Напр., изделия из шерсти пропитывают 0,1—10,0%-ным р-ром такого продукта и сушат, придав им соответствующую форму; при этом приданная форма становится устойчивой (напр., складки или рельефы). Е. Т.

20525 П. **Способ стабилизации размеров текстильных или других материалов. Датье, Чипалкатти** (A process for the stabilisation of textile or like material. Datye K. V., Chipalkatti V. B.). Инд. пат. 50771, 13.03.54

Целлюлозу обрабатывают CH_2O в присутствии гигроскопич. или гидрофильных в-в. О. С.

20526 П. **Процесс обработки шерсти для придания ей безусадочности. Мак-Лаклан** (Process of treating wool to render it nonfelting. McLauchlan John H.) [Kroy Unshrinkable Wools, Ltd]. Пат. США 2671006, 2.03.54

Способ придания шерсти безусадочности заключается в обработке ее водн. р-ром гипохлорита, содержащим 0,035—0,09% активного хлора, при pH 2.2—3,5 и т-ре 4—24°. Указанные параметры непрерывно поддерживаются путем добавок р-ра гипохлорита и к-ты. Р-р удаляют с шерсти после обработки в течение 30—70 сек. Е. Т.

20527 П. **Способ придания тканям водоотталкивающих свойств. Деннетт** (Method of rendering fabrics water-repellent. Dennett Firth L.) [Dow Corning Silicones Ltd]. Канад. пат. 504450, 20.07.54

Способ состоит в том, что ткань обрабатывается смесью, содержащей: 1) 20—70 вес. % метилполисилоксана, в котором на 1 атом Si приходится от 2 до 2,1 метильных радикалов и имеющего вязкость 1000—100 000 *ccm*, 2) 80—30% метилполисилоксана, имеющего атом H, соединенный с атомом Si; в этом соединении на 1 атом Si приходится 1—1,5 метильных радикалов и 0.75—1,25 атома H, связанного с Si. Общее кол-во метильных радикалов и атомов H, приходящееся на 1 атом Si, должно быть 2—2.25. Обработанная ткань нагревается при 38—246° в течение 5 сек.— 1 часа. Может также применяться водн. эмульсия, содержащая указанную смесь и хлористый триалкилбензиламмоний в качестве эмульгатора. Смесь наносится на ткань в кол-ве 1—5% от веса ткани. А. Е. Л.

20528 П. **Способ получения на волокнистых материалах пропиток, покрытий, набивок, устойчивых к влаге, и смеси веществ, применяемые в этом способе** (Procédé pour l'obtention sur matière fibreuse, de revêtements, imprégnations, impressions, etc... résistant au mouillé et mélanges de substances pour la mise en oeuvre dudit procédé) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1064543, 14.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 4, 726 (франц.)]

Волокнистые материалы обрабатывают, предпочтительно, в присутствии отверждающих в-в, водн. суспензиями полимеров, содержащих подвижные атомы галоида и амидогруппы, и отверждаемыми продуктами неполной конденсации. В случае надобности в суспензии могут быть добавлены пигменты. О. С.

20529 П. **Обработка волокон. Тельротенхёйс** (Treatment of fibres. Teljrotenhuis T. A.). Австрал. пат. 159910, 9.12.54

Волокна обрабатываются кремнийорганич. соединением, в котором атом Si связан по крайней мере с одной ненасыщ. алифатич. группой и одной реакционноспособной гидроксильной группой. При этом ненасыщ. алифатич. группа связывается с поверхностью волокна через атом Si. Упоминается также метод обработки волокна органич. жидкостями, способными к полимеризации, в результате которой они переходят в твердое состояние. П. Ч.

20530 П. **Облагораживание полиамидных волокон** (Procédé d'ennoblissement des matières en fibres polyamidiques) [Raduner und Co., A.-G.]. Франц. пат. 1060059, 30.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1646 (нем.)]

Для повышения сродства к красителям и эластичности обрабатывают ткани из перлона, найлона, а также орлона, к-тами, напр., молочной, щавелевой, муравьиной, уксусной, соляной или серной, в присутствии окислителей, напр. H_2O_2. Пример: обрабатывают тафту из поликапролактама водн. р-ром, содержащим 20% уксусной к-ты и 8% H_2O_2. А. П.

20531 П. Способ получения водо- и газонепроницаемых уплотняющих веществ из полиамидов. Каллаб (Verfahren zur Herstellung von wasser- und gasdichten Verbundstoffen aus Polyamiden. Kallab F.). Пат. ГДР 5170, 31.12.53

Для получения уплотняющего материала на кислотостойкую ткань наносят пленку из сополимера полиамидов путем пропитки р-ром сополимера или другим способом. После образования пленки на ткани ее обрабатывают формальдегидом в присутствии к-ты при pH ниже 3. Напр., на поверхность капроновой ткани приклеивают набухшую в спирте пленку 0,04 *мм* толщины, полученную из р-ра сополимера, образующегося при совместной поликонденсации адипиновокислого гексаметилендиамина и капролактама (60 : 40). Ткань с пленкой затем обрабатывается 6 мин. при 75° р-ром, содержащим 50 ч. формалина, 5 ч. воды, 10 ч. хлористого натрия и 2 ч. хлористого алюминия. После обработки ткань тщательно промывается водой и сушится. Обработанная ткань становится мягкой и не растворимой в обычных р-рителях. Морозостойкость материала возрастает с —4 до —20°. Подобная же обработка возможна и для материалов из хлорированного поливинилхлорида. А. П.

20532 П. Способ обработки изделий из целлюлозных волокон для повышения их качества в мокром состоянии (Procédé de traitements des matières cellulosiques en vue de l'amelioration de leur qualité à l'état humide) [The Bradford Dyers Association Ltd]. Франц. пат. 1055833 22.02.54 [Teintex, 1954, 19, № 9, 713 (франц.)]

Способ состоит в пропитке р-ром или водн. суспензией продукта р-ции бисульфита натрия с каким-либо изоцианатом, преимущественно полифункциональным, напр., трифункциональным ароматич. изоцианатом или дифункциональным алифатич. изоцианатом, алифатич. остаток которого содержит не больше 10 атомов С. В течение 3—15 мин. ткань нагревают при 100—200°, предпочтительно в присутствии амида, амидина или аминотриазина. Во время термич. обработки ткани можно придать обычным способом гофрированный эффект или глянец. Ткань, обработанная этим способом, имеет меньшую усадку при стирке. А. Л.

20533 П. Способ получения ткани и трикотажа повышенной эластичности. Вирц (Procédé de fabrication de produits tissés et de produits tricotés d'élasticité accrue. Wirz K.). Франц. пат. 1068464, 25.06.54 [Teintex, 1955, 20, № 3, 235 (франц.)]

Способ состоит в обработке изделий в невытянутом состоянии конденсирующимися, полимеризующимися в-вами или в-вами, способными превращаться в свободном состоянии или в соединении с волокном в в-ва повышенной эластичности. В качестве в-в, применяемых для этого способа, рекомендуются смеси метилакрилата и винилацетата или продукты неполной конденсации полиизоцианатов. А. Л.

20534 П. Специальная обработка текстильных нитей. Куден (Traitement spécial de fils textiles. Coudène G.). Франц. пат. 1070881, 18.08.54 [Teintex, 1955, 20, № 3, 235 (франц.)]

Для улучшения гибкости и эластичности нитей их подвергают после скручивания давлению при т-ре ~ 20°, помещая в сосуд со сжатым газом (напр., воздухом) или жидкостью под давлением (напр., водой). О. С.

20535 П. Вещества, повышающие прочность окрасок прямыми красителями (Agents destinés à améliorer des propriétés de solidité de teintures directes, etc...) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1063267, 30.04.54 [Teintex, 1955, 20, № 1, 44 (франц.)]

Для повышения прочности окрасок прямыми красителями их обрабатывают водн. р-рами продуктов р-ции: а) смесей соединений, содержащих амино- или иминогруппы, напр., смеси солей гуанидина, бигуанидина или дициандиамида с одной стороны и цианамида, дициандиамина, меламина, мочевины и тиомочевины — с другой стороны и б) алифатич. альдегида, напр. CH_2O. Указанные продукты получаются в нейтр. или слабокислом р-ре в присутствии солей аммония или солей аминов. О. С.

20536 П. Вещества для аппретирования. Гейвер, Томас, Лейжер (Sizing agents. Gaver Kenneth M., Thomas Levi M., Lasure Esther P.) [The Keever Strach Co.]. Канад. пат. 507203, 9.11.54

Для приготовления стойкого, диспергирующегося в воде производного лецитина (I) окисляют I, имеющий в своем составе не менее одной группы ненасыщ. эфира к-ты и гидроксил или оксиалкил, связанный с атомом N; окисление проводят перборатом натрия, хлоратом бария, щел. р-ром $KMnO_4$, перкарбонатом натрия, перфосфатом натрия или H_2O_2. Окислитель берут в достаточном кол-ве в щел. среде для осуществления окисления гликолевого типа, охватывающего не менее 60% двойных связей, присутствующих первоначально в I. В-во может служить вспомогательным материалом при изготовлении крахмального аппрета. Л. М.

20537 П. Водные растворы шелка. Уитнер (Aqueous solution of silk. Whitner Thomas C.). Пат. США 2675326, 13.04.54

Патентуется водн. р-р шелка, содержащий не менее ~0,5 и не более ~ 4 вес. % гидроокиси щел. металла, не менее ~ 1 и не более ~ 50 вес. % водорастворимого, растворяющего медь насыщ. ациклич. нейтр. полиоксисоединения и гидроокись меди. О. С.

См. также: 19835

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ

20538. Усовершенствование методов паления шпуров в Германии со времени первой конференции в Букстоне. Шульце-Ронхоф (L'évolution du tir en Allemagne depuis la première conférence de Buxton. Schultze-Rhonhof), Rev. ind. minérale, 1955, 36, № 621, 415—420 (франц.)

Дан очерк развития методов безопасного паления шпуров в Германии, начиная с 1931 г. Указано, что основными направлениями в разрешении поставленной задачи было: 1) улучшение состава взрывчатых в-в, 2) применение взрывчатых в-в в оболочках, 3) усовершенствование способов взрывания, 4) усиление инструктажа взрывников. М. Ф.

20539. Орудийный и ракетный пороха. Роллоф (Kanon- och raketkrut. Rollof Yngve), Tidsskr. kustatilleriet, 1953, 11, № 2, 43—60 (швед.)

Описаны составы порохов, применявшихся во 2-й мировой войне. К. Г.

20540. Искусственные дымы и туманы. Буше (Fumées et nuages artificiels. Boucher Roger), Technique (Montreal), 1955, 30, № 1, 51—5 (франц.)

Приведены сведения о дымо- и туманообразующих в-вах (хлористый цинк, хлорсульфоновая к-та, белый фосфор, мазут); о приборах для получения дымов и туманов (снаряды, спец. неподвижные резервуары, разбрызгиватели для создания дымовой завесы с самолетов и военных кораблей, дымогенераторы). Освещено влияние атмосферных условий на эффективность действия дымов и туманов и тактическое применение дымов и туманов. М. Ф.

20541 К. **Взрывчатые вещества и пороха (Учебное пособие для нехимических специальностей вузов). Будников М. А., Левкович Н. А., Быстров И. В., Сиротинский В. Ф., Шехтер Б. И.**, М., Оборонгиз, 1955, 364 стр. с илл., 10 р.

20542 П. **Взрывчатое вещество. Дейвидсон, Силлито** (Blasting explosives. Davidson S. H., Sillito G. P.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 700028, 25.11.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 3, 217 (англ.)]

Запатентовано высокомощное желатинированное или полужелатинированное взрывчатое в-во, содержащее большое кол-во NH_4NO_3 (напр., $\geq$ 50%), $\leq$ 5 (напр. 2%) $CaSO_4$ и 0,5—5 (лучше всего 2%) мочевины. М. Ф.

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

20543. **Новые медикаменты** (Medicamentos modernos. **A. de A.**) Monit. farmac. y terap. 1954, **60**, № 585, 221—223 (исп.)

Обзор лекарственных в-в (гормонов, антигистаминных средств, антибиотиков, диуретиков и пр.), введенных в терапию в 1953 г. З. Б.

20544. **Алкалоиды, их анализ и определение в галеновых препаратах с учетом методики Югославской Фармакопеи 2-го издания. Корyболо** (Alkaloidi njihovo dokazivanje i odredivanje u galenskim pripravcima s obzirom na metode Ph. Jug. II. Corubolo I.), Farmac. glasnik, 1954, **10**, № 8, 354—362 (хорв.)

Приведены классификация алкалоидов по строению и действию и обзор методов их колич. и качеств. определения в тинктурах и экстрактах. З. Б.

20545. **Сироп аскорбиновой кислоты. Банделин, Тушхофф** (Ascorbic acid syrup. Bandelin Fred J., Tuschhoff John V.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1954, **15**, № 12, 761—763 (англ.)

Исследованы в качестве подводящих средств для приготовления сиропов аскорбиновой к-ты (I) сироп лимонной к-ты (по Фармакопее США), препарат, имитирующий вкусовые в-ва дикой вишни, и композиция, не содержащая сахара и состоящая из глицерина и сорбита. Установлено, что в конц-иях 25 *мг* и 100 *мг* I на чайную ложку (4 *мл*) (и при содержании 20% избытка I), в течение 1 года хранения препаратов при ~ 20° и pH ~ 3,0 происходит потеря до 16% I. Эта потеря I при более высоких конц-иях сравнительно меньше во всех случаях, чем при низких конц-иях. Глицерин-сорбит является лучшим подводящим средством, чем сахароза, так как в этом случае наблюдаются меньшие потери I. Л. М.

20546. **Лабораторные и клинические опыты по контролю чехословацкого пенициллина. Веселый, Влчек** (Zkušenosti z laboratorní a klinické kontroly čs. penicilinu. Veselý Zbyněk, Vlček Vladislav), Českosl. farmac., 1954, **3**, № 5, 188—180 (чеш.)

Доказана полноценность чехословацкого пенициллина и прокаин-пенициллина. З. Б.

20547. **Об ароматизации комбинаций метионина и холина. Гросс** (A note on the flavoring of methionine and choline combinations. Gross Herbert M.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient Ed., 1954, **43**, № 9, 573—574 (англ.)

Комбинации препаратов метионина и холина с инозитом, тиамином, рибофлавином, ниацинамидом, цианкобаламином и препаратом печени применяются в медицинской практике. Эти комбинации имеют тошнотворные запах и вкус. Для ароматизации их автор применил так называемый «карамельный вкусовой препарат», в состав которого входят: экстрактивные в-ва кофе, ванилин и другие синтетич. альдегиды, диацетил и другие кетоны, этилбутират, глицерин, этиловый спирт, вода и карамельная краска. Л. М.

20548. **Улучшенный состав гидрофильной мази. Барр, Грим, Тайс** (An improved formula for hydrophilic ointment. Barr Martin, Grim Wayne M., Tice Linwood F.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1954, **15**, № 12, 758—760 (англ.)

Исследованы свойства 50 вариантов фармакопейной гидрофильной мази (Фармакопея США XIII) (I), в состав которой вместо лаурилсульфата Na вводили различные неионные поверхностноактивные в-ва. Наилучшие результаты получены со стеаратом полиоксиэтилена 40 (Мири 52). I нового состава отличается стойкостью и лучшим внешним видом. Терапевтич. мази, приготовленные на ее основе, дают весьма удовлетворительный эффект. Испытанием установлено, что произведенная замена не оказывает неблагоприятного влияния на I в отношении ее р-ции на рост *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Aspergillus sp.*, *Monilia albicans*, *Penicillium sp.* Указано особенно важное значение наличия в составе I пропиленгликоля и парабенов. Л. М.

20549. **Применение полиэтиленовых пластмассовых предметов в клинической фармации. Уэбб** (The use of polyethylene plastic in the hospital pharmacy. Webb John W.), Bull. Amer. Soc. Hospital Pharmacist, 1954, **11**, № 6, 460—461 (англ.)

Приведены физ. и хим. свойства полиэтилена и обсуждается возможность изготовления полиэтиленовых контейнеров, пригодных для автоклавирования и для хранения в них стерильных офталмических р-ров Л. М.

20550. **Эфиры *n*-оксибензойной кислоты, как консерванты в фармацевтической практике. Пончи** (Notizie sugli esteri dell' acido p. ossibenzoico quali conservanti nella technica farmaceutica. Ponci R.), Farmaco Ed. prat., 1954, **8**, № 5, 255—264 (итал.)

20551. **Фотометрическое определение трипафлавина. Бенц, Кюн** (Photometrische Bestimmung des Trypaflavins. Bentz H., Kühn W.), Monatsch. Veterinärmed, 1954, **9**, № 14, 328—329 (нем.)

Для определения содержания трипафлавина (3,6-диамино-10-метилкридинхлорида) (I) в различных лекарственных препаратах предлагается использовать измерения экстинкции 0,2—0,8 *мг*%-ных водн. р-ров I на фотометре Пульфриха с фильтром S-42 или S-43. Для таких р-ров интенсивность окраски подчиняется закону Бэра и содержание I может быть получено непосредственным умножением найденного значения экстинкции на коэфф. 1,245 (для фильтра S-42) или 0,9945 (для фильтра S-43). Точность измерений 2—2,5% М. З.

20552. **Результаты, полученные рядом исследователей по химическому определению водорастворимых хлорофиллинов. Манч** (Collaborative chemical assays of water-soluble chlorophyllins. Munch James C.), Drug standards, 1954, **22**, № 5—6, 121—134 (англ.)

Приведены результаты исследования точности методов определения водорастворимых хлорофиллинов, проведенного в сотрудничестве 50 хим. лабораторий. Представлены данные для трех образцов хлорофиллина, содержащего медь, и одного образца хлорофиллина, содержащего железо. Л. М.

20553. **Определение происхождения опиума по составу золы. Бартлет, Фармило** (Determi-

XUM

nation of the origin of opium by means of the composition of the ash. Bartlet J. C., Farmilo C. G.), Nature, 1954, **174**, № 4426, 407—408 (англ.)

Состав золы (I) опиума, даже из одного и того же вида *Papaver somniferum*, значительно меняется в зависимости от географич. происхождения образцов. Был проанализирован состав I более 100 образцов опиума из Югославии, Турции, Ирана, Индии, Индо-Китая, Кореи и Китая. В I определялись K, Ca, P, Na, Mg, Si, Fe, Al, Ti,B, Mn, Mo, Pb, Sn, Cu спектрографич., колориметрич. и фотометрич. методами. Приведены данные анализа I, характеризующие происхождение опиума ряда стран по составу I. Л. М.

20554. Чехословацкая Фармакопея. Изд. 2-е. Скарницль (K druhému vydání Čs. lékopisu. Skarnitzl Ed.), Českosl. farmac., 1955, **4**, № 2, 93—95 (чеш.)

Краткий очерк истории первого издания Чехословацкой Фармакопеи и принципов разработки второго издания. З. Б.

20555. Общая характеристика вопросов фармакогнозии во 2-м издании Чехословацкой Фармакопеи. Блажек (Všeobecně o farmakognostické náplni 2. Vydání Čs. lekopisu. Blažek Zdeněk), Českosl. farmac., 1955, **4**, № 2, 95—98 (чеш.)

Описаны изменения, внесенные во 2-е издание Чехословацкой Фармакопеи по сравнению с первым изданием; предложены уточнения и дополнения, желательные в дальнейших изданиях. З. Б.

20556. Проекты методик испытаний для Дополнения к 6-му изданию и для 7-го издания Германской Фармакопеи. Шуберт (Entwürfe zur Gestaltung von Prüfungsvorschriften für den Nachtrag zum DAB. 6 bzw. für das DAB. 7, Schubert E.), Pharmaz. Ind., 1954, **16**, № 9, 313—318 (нем.)

Приведены свойства и методы испытания следующих препаратов: аскорбиновой к-ты, хлористого тиамина, менадиона, никотиновой к-ты, никотинамида, пиридоксина, рибофлавина, α-токоферолацетата. Л. М.

20557 П. Способ получения лечебного препарата из стибиновой кислоты, связанной с ароматическим ядром. Штейгер, Келлер (Verfahren zur Herstellung eines aus einer aromatischen Stibinsäure bestehenden Therapeuticums. Steiger Herbert, Keller Oscar) [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. ФРГ 890960, 24.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 4, 839 (нем.)]

Диазотируют S-(2-аминофенил)-тиогликолевую к-ту и полученное диазосоединение вводят во взаимодействие с солью H_3SbO_3; полученная 2-карбоксиметилмеркаптобензолстибиновая к-та обладает терапевтич. действием против трипанозом и спирохет. В. У.

20558 П. Получение производного *n*-нитробензальацетона. Вермелен, Ледрю (Preparation of a derivative of *p*-nitrobenzal acetone. Vermeulen M., Ledrut J. H. T.). Англ. пат. 716044, 29.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 5, 3480—3481 (англ.)]

1,5 *г* *n*-нитробензальацетона (I) растворяют в 20 *мл* CH_3COOH, прибавляют р-р 0,71 *г* тиосемикарбазида в 5 *мл* CH_3COOH, кипятят 15 мин., охлаждают и получают тиосемикарбазон I, т. пл. 238—240° (из сп.). Вместо CH_3COOH применяют также абс. спирт или проводят р-цию в следующих условиях: готовят насыщ. р-р I в спирте (95° Bé) при 60—70°, прибавляют к нему водн. р-р тиосемикарбазида при 90°, затем нагревают 30 мин. на водяной бане, медленно охлаждают до 20° (р-р становится желтым), а затем до —4° до завершения кристаллизации. Входит в состав мазей и капсул, применяемых для лечения бруцеллеза животных. М. К.

20559 П. Способ получения тиосемикарбазонов. Шмидт, Бениш, Мицш (Verfahren zur Herstellung von Thiosemicarbazonen. Schmidt Hans, Behnisch Robert, Mietzsch Fritz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 914854, 12.07.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 43, 9811 (нем.)]

Аминофеноксибензальтиосемикарбазоны ацилируют, напр., ангидридами карбоновых к-т или р-ций с изоцианатами, или их переводят р-цией с ароматич. альдегидами в азометиновые соединения. 4-(4'-аминофенокси)-бензальтиосемикарбазон (I) р-цией с ангидридом тиодигликолевой к-ты образует в-во ф-лы $HOOCCH_2SCH_2CONHC_6H_4OC_6H_4CH = NNHCSNH_2$, т. разл. $\sim$192°. Из I и анисового альдегида получают в-во ф-лы $CH_3OC_6H_4CH = NC_6H_4OC_6H_4CH = NNHCSNH_2$, т. пл. $\sim$219°. I реагирует с C_2H_5NCO с образованием в-ва ф-лы $C_2H_5NHCONHC_6H_4OC_6H_4CH = NNHCSNH_2$, т. пл. $\sim$ 208°. Эти соединения активны против туберкулеза и проказы и обладают, кроме того, сильным противовоспалительным действием. В. У.

20560 П. Способ получения тиосемикарбазонов гетероциклических альдегидов (Verfahren zur Herstellung eines Thiosemicarbazons eines heterocyclischen Aldehyds) [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 288588, 15.05.53 [Chimia, 1953, **7**, № 7, 167 (нем.)]

Реакцией гетероциклич. альдегида (напр., пиридилальдегида-4) с N_2H_4 и обработкой полученного гидразона HCNS получают соответствующие тиосемикарбазоны. В. У.

20561 П. Имины и полученные из них амины (Imines and amine compounds prepared therefrom) [American Home Products Corp.]. Англ. пат. 702985, 27.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 7, ii 98 (англ.)]

Соединения RNHCR'R"OH, полученные взаимодействием COR'R" с NH_2R (R — алкил с 1—7 атомами C, R' и R" — алкил, аралкил, или вместе с CO-группой образуют циклоалифатич. кольцо), дегидратируют при $<$100° (5—80°) в присутствии щел. или щел.-зем. дегидратирующего агента (KOH, K_2CO_3 или CaO) и в присутствии инертного или восстанавливающего газа (C_2H_6, C_3H_8, CO, He, N_2 или H_2) и получают имины. Их можно превратить в ценные в терапевтич. отношении (прессорные) амины гидрированием в присутствии катализатора или нагреванием с Mg-бензилгалогенидом, с последующим гидролизом. Так, 134 *г* $C_6H_5CH_2COCH_3$ прибавляют в течение часа, быстро перемешивая, к 31 *г* жидкого NH_2CH_3, оставляют 1 час при $\sim$20° и прибавляют 25 *г* мелкого твердого KOH. Смесь оставляют на ночь при 5°, органич. слой обрабатывают еще 7 *г* KOH, затем перегоняют в атмосфере N_2 над 4 *г* KOH. Получают 2-метилимино-1-фенилпропан, т. кип. 63—66°/1 *мм*, d_{20}^{20} 0,9631, n_D^{20} 1,527. 20,6 *г* этого имина в 45 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ гидрируют в присутствии 10 *г* 5%-ного Pd/C; профильтрованный р-р перегоняют. Получают дезоксиэфедрин, т. кип. 58—61,5°/1,1 *мм*. Получены также: 2-метилиминопропан, т. кип. 65—66°, d_{25}^{25} 0,7659, n_D^{20} 1,4069; [2-метилимино-(I)], I-гептан, т. кип. 82—84°/50 *мм*, d_{20}^{20} 0,7922, n_D^{20} 1,43; I-3,3-диметилпропан, т. кип. 56°/138 *мм*, и I-2-циклопропилэтан, т. кип. 50°/60 *мм*. n_D^{20} 1,4529; кроме того, синтезированы: (метилимино) циклогексан, т. кип. 78—82°/48 *мм*, *d* 0,9046, n_D^{20} 1,4747; 8-метилиминопентадекан, т. кип. 109—110°/0,5 *мм*, n_D^{20} 1,4494; 3-метилиминопентан, т. кип. 113°, n_D^{20} 1,422; 2-метилиминопентан, т. кип. 137—138°/9 *мм*; n_D^{20} 1,5838 и 2-метиламино-1,3-дифенилпропан, т. кип. 130—140°/0,2 *мм*, n_D^{20} 1,5642. Л. М.

XUM

20562 П. Способ получения оксифенилэтаноламина (Verfahren zur Herstellung eines Oxyphenyl-äthanolamins) [Rudolf Sachs, (Inh.)]. Пат. ФРГ 913779, 9.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 9, 2025 (нем.)]

Для получения *м*-оксифенилэтаноламина (хлоргидрат, т. пл. 159—160°, повышает кровяное давление) восстанавливают *м*-окси-ω-аминоацетофенонхлоргидрат водородом и Pd, в воде; аналогичным способом его получают из *м*-ацетокси-ω-ацетаминоацетофенона с последующим омылением продукта восстановления HCl. Я. К.

20563 П. Способ получения производных нитрофениламинодиола (Menetelmä nitrofenyyli-aminodiolijohdannaisten valmistamiseksi) [Parke, Davis and Co.]. Фин. пат. 26934, 10.04.54

Способ получения ψ-формы производного 1-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3 общей ф-лы $R'C_6H_3(NO_2)CH(OH)CH(NHR)CH_2OH$, где R — H или ацил, R' — H, галоид, низший алкил или алкоксил, состоит во взаимодействии ψ-формы 1-фенил-2-ациламинопропандиола-1,3 общей ф-лы $R'C_6H_4CH(OH)CH(NHA)CH_2OH$, (R' имеет значение, указанное выше, а A — ацил) с SOX_2 или COX_2, где X — галоид. Полученное соединение общей ф-лы $R'C_6H_4\overline{CHCH(NHA)CH_2OYO}$, где Y — SO- или CO-группа, подвергают нитрованию с последующим гидролизом. М. Т.

20564 П. Способ получения 1-(*о*-, *м*- или *п*-оксифенил)-1-окси-2-аралкиламиноэтанов. Кюльц (Verfahren zur Herstellung von 1-(*o*-*m*-, oder *p*-oxyphenyl)-1-oxy-2-aralkylaminoäthanen. Külz Fritz) [Troponwerke Dinklage und Co.]. Пат. ФРГ 894396, 26.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 37, 8402 (нем.)]

1-(оксифенил)-1-окси-2-аралкиламиноэтаны применяют в качестве терапевтич. препаратов. Р-цией *п*-окси-ω-хлорацетофенона с NaJ получают *п*-окси-ω-иодацетофенон, а обработкой последнего бензиламином — 1-(*п*-оксифенил)-1-оксо-2-бензиламиноэтан, хлоргидрат, т. пл. 234—236°. Гидрированием 1-(*п*-оксифенил)-1-оксо-2-бензиламиноэтана H_2 в присутствии PtO_2 получают 1-(*п*-оксифенил)-1-окси 2-бензиламиноэтан, хлоргидрат, т. пл. 162—163° Аналогично получают: хлоргидрат 1-(*п*-оксифенил)-1-оксо-2-(3'-фенилпропиламино)-этана, т. пл. 237—239°; хлоргидрат 1-(*п*-оксифенил)-1-окси-2-(3'-фенилпропиламино)-этана, т. пл. 157—159°; хлоргидрат 1-(*п*-оксифенил)-1-оксо-2-(1'-метил-3'-фенилпропиламино)-этана, т. пл. 233—235°; хлоргидрат 1-(*п*-оксифенил)-1-окси-2 (1'-метил-3'-фенилпропиламино)-этана, т. пл. 182—183°; бромгидрат 1-(*п*-бензилоксифенил)-1-оксо-2 (1'-метил-3'-фенилпропиламино)-этана, т. пл. 205—206°; бромгидрат 1-(*п*-оксифенил)-1-окси-2-(1'-метил-3'-фенилпропиламино)-этана, т. пл. 169—170°; 1-(*п*-толуолсульфоксифенил)-1-оксо-2-(3'-фенилпропиламино)-этан. Из *п*-бензилоксифенилглиоксаля, 1-фенил-3-аминобутана, H_2 и PtO_2 в CH_3OH получают хлоргидрат 1-(*п*-бензилоксифенил)-1-окси-2-(1'-метил-3'-фенилпропиламино)-этана, т. пл. 149—151°. В. У.

20565 П. Способ получения оптическиактивных изопропиламинометил-3,4-диоксифенилкарбинолов. Кершбаум, Бенедикт (Verfahren zur Darstellung der optisch aktiven Isopropylaminomethyl-3,4-dioxyphenylcarbinole. Kerschbaum Ernst, Benedikt Kurt) [«Sanabo» Fabrik chemischer und pharmazeutischer Produkte Dr. Karl und Maria Stosius]. Австр. пат. 178353, 10.05.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 41, 9341 (нем.)]

Оптическиактивные изопропиламинометил-3,4-диоксифенилкарбинолы получают из рацемич. продукта превращением при помощи оптическиактивных к-т (напр., винной) в подходящих р-рителях в кристаллич. соли и выделения из них оптическиактивных оснований известным способом. В качестве р-рителя применяют, напр., низкомолекулярные алифатич. спирты (CH_3OH или C_2H_5OH). Правовращающее основание сначала выделяют в форме кислой виннокислой соли, т. пл. 11½°; т. пл. свободного основания 161—162°. Из маточного р-ра выделяют кислую виннокислую соль левовращающего основания, т. пл. 80—83°; т. пл. свободного основания 167°. Указанные продукты обладают терапевтич. действием. В. У.

20566 П. Способ получения терапевтически ценных производных 2-метил-4-аминонафтола-1. Вердер (Verfahren zur Herstellung von therapeutisch wertvollen Abkömmlingen des 2 Methyl-4-aminonaphthols-1. Werder Fritz von) [Emanuel Merck Offene Handelsgesellschaft]. Пат. ФРГ 912222, 28.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 7, 1566—1567 (нем.)]

Производные 2-метил-4-аминонафтола-1 (I) получают конденсацией I с альдегидами, полученные Шиффовы основания ацилируют и восстанавливают связь — N = =C — в ацилированных продуктах. Полученные N-замещенные I действуют аналогично витамину K_4. Каталитич. гидрированием 2-метил-1,4-нафтохинон-4-оксима получают I. Из I и *п*-нитробензальдегида в спиртовой среде получают 2-метил-4-(*п*-нитробензилиденамино)-нафтол-1 (II), т. пл. 208—209°. Из II и $(CH_3CO)_2O$ в пиридине получают 1-ацетокси-2-метил-4-(*п*-нитробензилиденамино)-нафталин, т. пл. 152°; последний восстанавливают H_2 в присутствии Pd/C в слабой HCl (к-те) при ~ 20° до 1-ацетокси-2-метил-4-аминонафталина, т-ра плавления хлоргидрата 252°. Аналогично получают: 2-метил-4-(*о*-нитробензилиденамино)-нафтол-1 (т. пл. 169°); 1-ацетокси-2-метил-4-(*о*-нитробензилиденамино)-нафталин (т. пл. 128°); 1-ацетокси-2-метил-4-аминонафталинхлоргидрат (т. пл. 252°); 2-метил-4-(*м*-нитробензилиденамино)-нафтол-1 (т. пл. 201°); 1-ацетокси-2-метил-4-(*м*-нитробензилиденамино)-нафталин (т. пл. 162°); 2-метил-4-(*п*-нитробензилиденамино)-нафтил-1-пропионат (т. пл. 111°); хлоргидрат 2-метил-4-аминонафтол-1-пропионата (т. пл. 243°); 2-метил-4-(*п*-нитробензилиденамино)-нафтол-1-*н*-бутират (т. пл. 155°); хлоргидрат 2-метил-4-аминонафтол-1-*н*-бутирата (т. пл. 238°); 2-метил-4-(*о*-оксибензилиденамино)-нафтол-1 (т. пл. 196°); 2-метил-4-циннамилиденаминонафтол-1 (т. пл. 158—159°); 2-метил-4-никотинилиденаминонафтол-1 (т. пл. 168°); 2-метил-4-фурфурилиденаминонафтол 1 (т. пл. 143°); 2-метил-4-(*о*-нитробензилиденамино)-1-нафтиловый эфир никотиновой к-ты, желтые кристаллы, т. пл. 171—172°. Я. Ш.

20567 П. Получение гетероциклических аминоспиртов и их солей. Адамсон (Preparation of heterocyclic aminoalcohols and salts derived therefrom. Adamson D. W.) [Wellcome Foundation, Ltd]. Англ. пат. 689234, 25.03.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 7, 4007 (англ.)]

Способ получения промежуточных продуктов для синтеза антигистаминных соединений отличается тем, что третичные аминоэтиларилкетоны (или их соли) обрабатывают 2-пиридиллитием (I) и гидролизуют полученные Li-органич. соединения. Напр., 12 *г* Li кипятят с C_4H_9Cl в сухом эфире до растворения, к р-ру при —40° прибавляют 100 *г* 2-бромпиридина в 100 *мл* сухого эфира, 35 *г* диметиламиноэтилфенилкетона в 50 *мл* эфира и выдерживают смесь 3 часа при —15°; последующий гидролиз, подкисление и очистка дают 3-диметиламино-1-(2-пиридил)-1-фенил-1-пропанол, т. пл. 99—100°. Аналогично получают: 3-пирролидино-1-фенил-1-(2-пиридил)-пропан-1-ол, т. пл. 93—94° (из I и 3-пирролидинопропиофенона); 3-диметиламино-1 (*п*-хлорфенил)-1-(2-пиридил)-пропан-1-ол, т. пл. 89—90° (из I и *п*-хлорфенилдиметиламиноэтилкетона); 3-диметиламино-1-(2-пиридил)-1-(2-тиенил)-пропан-1-ол, т. пл. 66—67° (из I и 3-диметиламинопропио-2'-тиено-

на), а также 3-диэтиламино-1-(*п*-хлорфенил)-1-(2-пиридил)-пропан-1-ол, т. кип. 146—148°/0,03 *мм*; 3-пирролидино-1-(*п*-хлорфенил)-1-(2-пиридил)-пропан-1-ол, т. пл. 130—131°; 3-диметиламино-1-(*п*-метоксифенил)-1-(2-пиридил)-пропан-1-ол, т. пл. 89—90°; 1-(*п*-бромфенил)-3-морфолино-1-(2-пиридил)-пропан-1-ол, т. пл. 111—112° и 1-(*п*-хлорфенил)-3-пиперидино-1-(2-пиридил)-пропан-1-ол, т. пл. 97—98°. М. К.

20568 П. **Способ получения производных пиридина и тиазола, замещенных β-оксиэтильной группой в β-положении к атому N ядра. Дорнов, Печ** (Verfahren zur Herstellung von Pyridin-und Thiazolderivaten die in β-Stellung zum Kernstickstoff durch eine β-Oxyäthylgruppe substituiert sind. Dornow Alfred, Petsch Günther) [Farbenfabrike Bayer A. G.]. Пат. ФРГ 906332, 11.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 36, 8169 (нем.)]

Восстановлением эфиров пиридил-3-уксусной или тиазол-5-уксусной к-ты в р-ре или суспензии действием $LiAlH_4$ получают производные пиридина или, соответственно, тиазола, замещ. в β-положении к атому N ядра β-оксиэтильной группой. К 1,8 ч. $LiAlH_4$ в 200 ч. кипящего абс. эфира в течение 30 мин. при размешивании приливают 4 ч. метилового эфира 2-метилпиридилуксусной-3 к-ты в 60 ч. абс. эфира, а затем водн. эфиром разлагают избыток $LiAlH_4$. Профильтрованный и высушенный над K_2CO_3 эфирный р-р содержит 2-метил-3-(β-оксиэтил)-пиридин, выкристаллизовывающийся при испарении р-рителя, выход 83%, т. пл. 59—60°. Аналогично из метилового эфира 4-метилтиазолуксусной-5 к-ты получают 4-метил-5-(β-оксиэтил)-тиазол, желтоватое масло; пикрат, т. пл. 164°. Полученные в-ва применяют для получения фармацевтич. препаратов. В. У.

20569 П. **Способ получения ацетата витамина А** (Fremgangsmåde til fremstilling af A-vitaminacetat) [F. Hoffmann-La Roche und Co. Aktiengesellschaft]. Дат. пат. 77091, 15.02.54. Доп. к дат. пат. 74295

Способ получения ацетата витамина А конденсацией 1-окси-3-метил-пентен-(2)-ина-(4) с 4-(2′, 6′, 6′-триметилциклогексен-(1′-ил)-2-метилбутен-(2)-алом и галоидмагнийорганич. соединением, напр. $MgBrC_2H_5$, отличающийся тем, что полученный 1,6-диокси-3,7-диметил-9-(2′, 6′, 6′-триметилциклогексен-(1′)-ил)-нонадиен-(2,7)-ин-(4) (I), ацетилируют, гидрируют и дегидратируют. I ацетилируют 1 молем CH_3COCl в смеси пиридина и петр.эфира при т-ре ниже 0° и гидрируют 1 молем H_2 над Pd/C, который перед р-цией обрабатывался хинолином. Полученный 1-ацетокси-3,7-диметил-6-окси-9 (2′, 6′, 6′-триметилциклогексен-(1′)-ил)-нонантриен-(2, 4, 7) (II), растворяют в органич. основании, напр. пиридине, разбавляют толуолом и вводят при 95° эквимолекулярное кол-во галогенида P, напр., PBr_3 или хлорокиси P, II очищают петр. эфиром и 90%-ным CH_3OH. I можно очистить перекристаллизацией из петр. эфира. Полученный ацетат витамина А устойчивее свободного витамина А. К. Г.

20570 П. **Способ выделения витамина B_{12}** (Process for the recovery of vitamin B_{12}) [Sharp and Dohme, Inc.]. Англ. пат. 692803, 17.06.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14131 (англ.)]

Витамин B_{12} (I) выделяют в кристаллич. виде из любого содержащего его природного источника. Водн. экстракты, содержащие I, адсорбируются активированным углем и I элюируют водн. р-ром *изо*-C_3H_7OH или водн. $(CH_3)_2CO$. I затем адсорбируют инфузорной землей и элюируют 10%-ным водн. р-ром C_5H_5N и H_2SO_4 при pH 5,5. Доводят pH до 9—9,5 с помощью CaO, удаляют $CaSO_4$, элюат экстрагируют 2 объемами C_4H_9OH, доводят pH до 6 с помощью H_2SO_4, удаляют $CaSO_4$ и экстрагируют равным объемом $(C_2H_5)_2O$. Оставшуюся водн. фазу упаривают или подвергают лиофильной сушке для терапевтич. применения. Кристаллич. I получают из лиофилизованного концентрата экстракцией CH_3OH или C_2H_5OH и хроматографированием на Al_2O_3; pH р-ров, содержащих I, доводят до 6 с помощью 5 н. HCl и упаривают в вакууме при 20°. Остаток промывают $(CH_3)_2CO$ и сушат в вакууме. I извлекают C_2H_5OH, который затем отгоняют и перекристаллизовывают I из водн. $(CH_3)_2CO$. Л. М.

20571 П. **Очистка витамина B_{12}. Мацуда** (Purification of vitamin B_{12}. Matsuda Tatsuo) [Bureau of Industrial Technics]. Япон. пат. 449, 29.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14130—14131 (англ.)]

Мицелий актиномицета подвергают автолизу и экстрагируют. Получают р-р, содержащий в 100 *мл* 15,4γ витамина B_{12}. 800 *мл* р-ра пропускают через катионообменник H-типа со скоростью 0,1 *мл/мин*. Смолу промывают водой и затем 20 *мл* 0,1 н. NaOH. Выделяют 68,5 γ витамина B_{12}. Л. М.

20572 П. **4-аминоптероилглутаминовая кислота. Томита** (4-Aminopteroylglutamic acid. Tomita Masao et al.) [Shionogi Drug Manufg. Co.]. Япон. пат. 4480, 9.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 17, 10072 (англ.)]

2,19 *г* 2,4,5,6-тетрааминопиримидина + H_2SO_4, 2,13 *г* *п*-аминобензоилглутаминовой к-ты и 2,60 *г* $ClCH_2COCHCl_2$ в 120 *мл* воды, содержащей 1,5 *г* $NaHSO_3$, нагревают 2 часа при 100°, поддерживая pH 3—4, осадок отфильтровывают, вносят в 200 *мл* разб. NaOH, доводят pH р-ра до 7 и удаляют примеси, затем при pH 4 отфильтровывают 1,5 *г* неочищ. 4-аминоптероилглутаминовой к-ты, при дальнейшей очистке которой получают 710 *мг* чистого в-ва, кристаллизующегося в иглах. В. У.

20573 П. **Способ получения тестостерона** (Verfahren zur Darstellung von Testosteron) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 878351, 1.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 1, 148 (нем.)]

Окисляют диол $C_{19}H_{30}O_2$, полученный восстановлением дегидроандростерона (I), или восстанавливают дикетон, $C_{19}H_{26}O_2$, полученный окислением I. Из продуктов р-ции обработкой реагентами на кетоны, перегонкой в высоком вакууме, перекристаллизацией и другими известными методами выделяют монокетон, $C_{19}H_{28}O_2$. I при восстановлении Na в спирте образует диол, $C_{19}H_{30}O_2$, который при окислении CrO_3 в лед. CH_3COOH при 24° дает тестостерон, т. пл. 154° (из гексана + бзл.); ацетат, т. пл. 139—141°; оксим, т. пл. 220—222°. В. У.

20574 П. **Производство оксикетонов прегнанового ряда** (Manufacture of hydroxy ketones of the pregnane series) [Ciba Ltd]. Англ. пат. 694683, 22.07.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 10, 2259 (нем.)]

От $\Delta^{17(20)}$-20-цианпрегнена, содержащего в положении 21 этерифицированную (спиртом или к-той) OH-группу, отщепляют HCN обработкой $KMnO_4$ в органич. нейтр. или слабощел. среде. $\Delta^{5,17(20)}$-3,21-диацетокси-20-цианпрегнадиен с $KMnO_4$ в водн. ацетоне дает Δ^5-3,21-диацетокси-17α-окси-20-кетопрегнен, т. пл. 195°; аналогично получают Δ^4-17α-окси-3,20-дикето-21-ацетоксипрегнен, т. пл. 236—238°. $\Delta^{17(20)}$-3,11-дикето-21-ацетокси-20-цианпрегнен дает 17α-окси-3,11,20-трикето-21-ацетоксипрегнан, т. пл. 221—223°, который последовательным бромированием и дегидробромированием может быть переведен в Δ^4-3,11-20-трикето-17α-окси-21-ацетоксипрегнен (кортизон). 3,20-дикето-11β, 17α-диокси-21-ацетоксипрегнан, т. пл. 216—218°, при последовательном бромировании и дегидробромировании дает Δ^4-3,20-дикето-11β, 17α-диокси-21-ацетоксипрег-

XUM

нен, т пл. 220—222°. Перечисленные соединения являются лечебными препаратами. Я. К.

20575 П. Способ получения природного эстриола из эстрона. Бутенандт (Verfahren zur Darstellung des natürlichen Oestriols aus Oestron. Butenandt Adolf). Пат. ФРГ 875656, 4.05.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 1, 148 (нем.)]

Производные фенольной группы эстрона (I), способные к обратному превращению в I напр., метиловый эфир I при р-ции с изоамилнитритом образует метиловый эфир 16-изонитрозо-I (т. пл. 198°), образующий при восстановлении Zn-пылью и CH_3COOH метиловый эфир 16-окси-I т. пл. 169—169,5° (ацетат т. пл. 149°; оксим (0,5 моля воды), т. пл. 211—213°). Восстановлением метилового эфира 16-окси-I напр., Na в изопропиловом спирте, получают метиловый эфир эстриола (II), т. пл. 167—169°; диацетат, т. пл. 143,5—144,5°. Гидролизом метилового эфира II HBr (к-той) в лед. CH_3COOH получают II т. пл. 271—274°; триацетат, т. пл. 127,5° (после возгонки). В. У.

20576 П. Восстановление 11-кетопрогестерона в 3β-оксиаллопрегнан-11,20-дион. Магерлейн, Левин (Reduction of 11-ketoprogesterone to 3β-hydroxyalopregnane-11,20-dione. Magerlein Barney J., Levin Robert H.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2686793, 17.08.54

3β-оксиаллопрегнан-11,20-дион получают восстановлением 11-кетопрогестерона в органич. р-рителе H_2 с Pt-катализатором при 0,14—4,9 *ат*. Р-цию ведут пока не будет поглощено 2 моля H_2. О. М.

20577 П. Способ получения $\Delta^{5,6}$-3-оксистероидов или их производных (Verfharen zur Herstellung von $\Delta^{5,6}$-3-Oxysteroiden bzw. ihren Derivaten) [N. V. Organon]. Австр. пат. 175341, 25.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 34, 7704—7705 (нем.)]

$\Delta^{5,6}$-3-оксистероиды и их производные получают обработкой стероидов, насыщ. в кольцах А и В и содержащих в положениях 3 и 6 свободную или замещ. оксигруппу, средствами, отщепляющими заместитель в положении 6 с образованием двойной связи, напр. спиртовой HCl, $POCl_3$ в пиридине, Ag- или K ацетатом. Полученные продукты можно гидролизовать и (или) превратить в простые или сложные эфиры. В качестве исходных в-в указаны: андростантриол-3,6,17 и -диол-3,6-он-17; андростантриол-3,6,17-он-11 и -он-12; андростантетрол-3,6,12,17; прегнандиол-3,6-он-20; прегнандиол-3,6-дион-11,20 и -дион-12,20; прегнантриол-3,6,12-он-20; 3,6-диокси-11-кето-, 3,6-диокси-12-кето-, 3,6,11-триокси- и 3,6,12-триоксихолановая, -норхолановая, *бис*-норхолановая и -этиохолановая к-ты. Холестандиол-3β, 6β, т. пл. 189—190°, кипятят со спирт. HCl и этерификацией выделенного ненасыщ. в-ва $(CH_3CO)_2O$ в присутствии пиридина, получают холестерилацетат, т. пл. 111—114°. 3β-Ацетокси-6-оксихолестан, т. пл. 142—143°, растворяют в пиридине и оставляют стоять 22 часа при 20° с $POCl_3$ в отсутствие влаги, получают холестерилацетат, т. пл. 113—114,5°. Аналогично из 3β-метилсукцинокси-6β-оксихолестана, т. пл. 127—128°, получают метиловый эфир холестерилянтарной к-ты, т. пл. 100—101°; из метилового эфира 3β-ацетокси-6β-оксиэтиоаллохолановой к-ты, т. пл. 161—163°,— метиловый эфир $\Delta^{5,6}$-3β-ацетоксиэтиохоленовой к-ты, т. пл. 152—155°, и омылением последнего — метиловый эфир $\Delta^{5,6}$-3β-оксиэтиохоленовой к-ты, т пл. 187—189°. Кипячением метилового эфира 3β, 6β-димезилоксиэтиоаллохоленовой к-ты 1 час с Ag_2O в лед. CH_3COOH получают метиловый эфир $\Delta^{5,6}$-3-β-ацетоксиэтиохоленовой к-ты, т. пл. 152—155°. Метиловый эфир 3β-метилсукцинокси-6β-оксиэтиоллохолановой к-ты, т. пл. 202—205°, растворяют в пиридине и обрабатывают $POCl_3$, получают метиловый эфир $\Delta^{5,6}$-3β-метилсукциноксиэтиохоленовой к-ты, т. пл. 104—105°; это в-во получают также нагреванием соответствующего -6β-мезилоксисоединения с пиридином при 135°. Метиловый эфир 3β-метилсукцинокси-6β-окси-11-кетоэтиоаллохолановой к-ты, т. пл. 225—231°, при обработке $POCl_3$ в пиридине образует диметиловый эфир $\Delta^{5,6}$-3-сукцинокси-11-кетоэтиохоленовой к-ты, т пл. 118—119°. Перечисленные в-ва применяют в качестве промежуточных продуктов для синтеза высокоактивных стероидных гормонов. В. У.

20578 П. Гидролиз стероидных кеталей. Магерлейн, Левин (Hydrolysis of steroid ketals. Magerlein Barney J., Levin Robert H.) [The Upjohn Co.]. Канад. пат. 508653, 28.12.54

Патентуется способ получения 11 β-окси-прегнандиона-3,20(I), основанный на том, что сначала получают 11 β-окси-прегнандион 3,20-дикеталь (II), который смешивают с гидролизующим в-вом при т-ре между 0° и т-рой кипения реакционной смеси. Кетальная группа II представляет собой остаток алкан-1,2-диола или алкан-1,3-диола, содержащих 2—8 атомов С. II получают взаимодействием прегнан-3,11,20-триона с этиленгликолем в присутствии *n*-толуолсульфоновой к-ты, с последующим восстановлением образовавшегося прегнан-3,11,20-трион-3,20-этиленгликольдикеталя избытком $LiAlH_4$ в инертном в условиях р-ции органич. р-рителе. Полученный II гидролизуется разб. минер. к-той в I. Л. М.

20579 П. Стерины и сложные эфиры стеринов циклопентандиметилполигидрофенантренового ряда. Бернстейн, Сакс (Sterols and sterol esters of the cyclopentanodimethylpolyhydrophenanthrene series. Bernstein S., Sax K. J.) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 705318, 10.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 2, 255 (англ.)]

Стерины и сложные эфиры стеринов циклопентандиметилполигидрофенантренового ряда (содержащие OH или ацилоксигруппу при C_3, H, OH, или $COCH_2R$ при C_{17}, причем R — H, OH или ацилоксигруппа) получают нагреванием соответствующих прегнадиенов-5,7 с $Hg(OCOCH_3)_2$ и CH_3COOH в присутствии алифатич. спирта, содержащего 1—6 атомов С, выделением полученного продукта и, если нужно, гидролизом сложноэфирных групп в 3 и (или) 21 положениях. Прибавляют горячий р-р $Hg(OCOCH_3)_2$ в спирте, содержащем CH_3COOH, к ацетату прегнадиен-5,7-ол-3β-он-20-а в спирте, смесь кипятят 1,5 часа, отфильтровывают $HgOCOCH_3$ и выпариванием фильтрата в вакууме выделяют ацетат прегнатриен-5,7,9-ол-20-а, т. пл. 143—145°. Аналогично получены: диацетат прегнатриен-5,7,9-диол-3β, 21-он-20-а, т. пл. 144,6°; 3,21-диацетатпрегнатриен-5,7,9-триол-3β,17,21-он-20-а; прегнатриен-5,7,9-ол-3β-он-20, т. пл. 221—225°; прегнатриен-5,7,9-диол-3β, 21-он-20, т. пл. 178—181°; ацетат прегнадиен-5,7-ол-3β-он-20-а, т. пл. 167°, диацетат прегнадиен-5,7-диол-3β,21-он-20-а, т. пл. 142—144,8°; 3,21-диацетат прегнадиен-5,7-триол-3β, 17,21-он-20-а, т. пл. 184—186°, $[\alpha]^{29}_D - 29,7°$, $[\alpha]^{29}_{Hg} - 34,9°$ (в $CHCl_3$). В. У.

20580 П. Стерины и сложные эфиры стеринов циклопентандиметилполигидрофенантренового ряда. Бернстейн, Сакс (Sterols and sterol esters of the cyclopentanodimethylpolyhydrophenanthrene series. Bernstein S., Sax K. J.) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 708030, 28.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 10, ii503 (англ.)]

3-кето-10,13-диметил-1,2,3,6,10,12,13,14-октагидроциклопентанофенантрены (с O или ацилом при C_{17}) получают нагреванием соответствующих 17-замещ. андростатриен-5,7,9-ол-3β-ов с изопропилатом или *трет*-бути-

латом Al в присутствии кетона и последующим подкислением реакционной смеси. Обрабатывают ацетат 17β-ацетиландростен-5-ол-3β-а $(CH_2CO)_2NBr$ в кипящем облучаемом лигроине, затем коллидином в ксилоле и получают ацетат 17β-ацетиландростадиен-5,7-ол-3β-а, который окисляют $Hg(OCOCH_3)_2$ в смеси спирта и CH_3COOH до ацетата 17β-ацетиландростатриен-5,7,9-ол-3β-а, последний гидролизуют до 17β-ацетиландростатриен-5,7,9-ол-3β-а, т. пл. 220—221,5°. Перегонкой его со смесью толуола с циклогексаноном, а затем кипячением с Al-изоприлатом получают 17β-ацетиландростатриен-4,7,9-он-3, т. пл. 159—161°, $[\alpha]^{23}_D + 343,5$ (в $CHCl_3$), $\lambda_{макс}$ (в абс. сп.) 242,5 *мμ* (ε 27 200). Андростатриен-4,7,9-дион-3,17, т. пл. 192—194,5°, $[\alpha]^{26}_D + 467,5°$, $[\alpha]^{26}_{5461} + 590°$ (в $CHCl_3$), $\lambda_{макс}$ (в абс. сп.) 241—242 *мμ* (ε 23800). В. У.

20581 П. Кристаллы инсулина (Insulin crystals) [Novo Terapeutisk Laboratorium A/S]. Австрал. пат. 158534, 16.09.54

Способ получения кристаллич. инсулина (I) с увеличенным содержанием металла основан на взаимодействии кристаллич. I с водн. средой с pH 2—9, в которой кристаллы I нерастворимы или слабо растворимы и в состав которой входит по крайней мере один из следующих металлов: Zn, Co, Ni, Cd, Cu, Mn, Fe в таком кол-ве что I извлекает металл из среды, после чего I выделяют из среды в кристаллич. виде. Л. М.

20582 П. Выделение и очистка пенициллина G. Танака (Isolating and refining penicillin G. Tanaka Wataru) [Nippon Chemical Drug Co.]. Япон. пат. 6048, 21.11.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 19, 11736 (англ.)]

Соль пенициллина G и 2-аминопиримидина гидролизуют, извлекают р-рителем и обрабатывают водн. р-ром KOH. Испарением р-ра и сушкой получают K-соль пенициллина G. В. У.

20583 П. Способ получения терапевтически ценных солей пенициллина G (Process for manufacturing therapeutically valuable salts of penicillin G.) [Merck and Co., Inc.]. Англ. пат. 694161, 10.07.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14131—14132 (англ.)]

Соли щел. или щел.-зем. металлов пенициллина G (I) получают прямым осаждением из органич. р-ров аминных солей I. Напр., 5 *г* N-этилпиперидиновой соли I (II) в 30 *мл* $CHCl_3$ прибавляют к 168 *г* NaJ в 30 *мл* ацетона, получают 3,84 *г* Na-пенициллина G (III); 5 *г* II в 23 *мл* $CHCl_3$ при прибавлении к 1 *г* NaCNS в 23 *мл* ацетона дают 3,78 *г* III; 1 *г* II в 5 *мл* $CHCl_3$ при прибавлении к насыщ. р-ру 0,0952 *г* LiCl в ацетоне дает Li-пенициллин G; 1 *г* II в 5 *мл* $CHCl_3$ при прибавлении к насыщ. р-ру 0,446 *г* $CaBr_2$ в ацетоне дает Ca-пенициллин G; 0,7 *г* триметиламинной соли I в 3 *мл* $CHCl_3$ при прибавлении к 0,265 *г* NaJ в 12 *мл* ацетона дают 0,56 *г* III; 1 *г* N-этилморфолиновой соли I в 10 *мл* бутанола с 2 *мл* N-ацетоуксусного эфира в этаноле дает 0,65 *г* III. О. М.

20584 П. Пиримидин-пенициллин. Яманака, Ямамото, Кавамура, Ито (Pyrimidine penicillin. Yamanaka Kunio, Yamamoto Hiroshi, Kawamura Yoshio, Ito Shimpei) [Nippon Kayaku Co., Ltd]. Пат. США 2681339, 15.06.54

Патентуется кристаллич. соль пенициллина с 2-аминопиримидином, имеющим общую ф-лу N = C(NH₂) N = = C(R')C(R'') = C(R), где R и R' — H, низший алкил или низший алкокси, а R'' — H или низший алкил. О. М.

20585 П. Способ получения эфиров пенициллина с аминоспиртами. Фредериксен, Нильсен (Method of producing aminoalcohol esters of penicillin. Frederiksen Erling Knud, Nielsen Erling Juhl) [Løvens kemiske Fabrik ved. A. Kongsted]. Пат. США 2694061, 9.11.54

Способ основан на взаимодействии в жидкой среде соли пенициллина (I) и галоидного соединения: XRNR'R'', где X — галоид, R—алкилен, содержащий 2—4 атома C в прямой цепи; заместители в цепи представляют собой алкильные группы с 1—6 атомами C, причем при атоме C, связанном с X, содержится по крайней мере один атом H; общее кол-во C в заместителях не превышает 6. R' и R'' представляют собой алкильные радикалы и радикалы, которые вместе с N образуют группы: пиперидиновую, пирролидиновую, морфолиновую или N-алкилпиперазиновую, имеющую при N алкилы с 1—2 атомами C. Образовавшийся солеобразный продукт из галоида X и катиона соли I отделяют и выделяют полученный эфир. Л. М.

20586 П. Соль стрептомицина или дигидрострептомицина. Кубо и др. (Streptomycin or dihydrostreptomycin salt. Kubo Hideo et al.) [Scientific Research Insitute Ltd]. Япон. пат. 447, 29.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14130 (англ.)]

Сульфат стрептомицина, содержащий 700 *ед/мг* растворяют в воде и обрабатывают Ca-солью *n*-аминосалициловой к-ты в 50% CH_3OH до прекращения образования $CaSO_4$. Р-р фильтруют, фильтрат обрабатывают большим кол-вом CH_3OH. Осадок отфильтровывают, фильтрат подкисляют H_2SO_4 до pH 4—5. Выпадает сульфат стрептомицина, содержащий 740 *ед/мг*. Метанольный р-р содержит *n*-аминосалициловую к-ту. О. М.

20587 П. Антибиотик мицерин из штамма *Streptomyces fradiae* № 320. Араи, Айсо (Antibiotic substance, mycerin, from streptomyces fradiae № 320. Arai Tadashi, Aiiso Kazuyoshi). Япон. пат. 5450, 21.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 19, 11736 (англ.)]

Питательную среду фильтруют, мицелий промывают водой и извлекают CH_3OH или ацетоном. Примеси осаждают $Ba(OH)_2$ в спирте, концентрируют фильтрат и перекристаллизацией из ацетона выделяют мицерин, палочки, т. пл. 263° (неисправл.), обладающий антибиотич. действием на *Aspergillus* и грибки В. У.

20588 П. Антибиотики из *Streptomyces fuscus*. Хата, Сано (Antibiotic substances from *streptomyces fuscus*. Hata Fujiki, Sano Keigen) [Kitasato Research Institute Inc.]. Япон. пат. 5046, 2.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 19, 11736 (англ.)]

Аэробную культуру *Streptomyces fuscus* обрабатывают адсорбентом, напр. активированным углем или ионитом. Адсорбированные в-ва выделяют обработкой подкисленным ацетоном, CH_3OH или C_2H_5OH. Удаляют р-ритель и остаток в метанольном р-ре пропускают через колонку с Al_2O_3. Обработкой Al_2O_3 метиловоспиртовой HCl выделяют хлоргидрат фускомицина, т. пл. 180° (разл.). Хлоргидрат фускомицина обладает сильной антибиотич. активностью против грамположительных организмов, напр. *Micrococcus pyogenes* var. *aureus*. В. У.

20589 П. Метод получения активного вещества из боярышника. Ульшпергер (Verfahren zur Herstellung eines Wirkkörpers aus Weißdorn. Ullsperger Rudolf) [Byk-Gulden, Lomberg, Chemische Fabrik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 890258, 17.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 17, 3755 (нем.)]

Для получения активного в-ва из боярышника растительный материал обогащают кратегус-лактоном (I) путем ферментативной обработки или вызывая расщепление кратегус-глюкозида под влиянием к-ты или

фермента. Затем выделяют комплекс с т. пл. 262—264°, содержащий I и соответствующую к-ту. Маточный р-р, по отделении комплекса, сушат и обрабатывают спиртом или ацетоном, которые могут содержать небольшое кол-во воды. Из р-ра, профильтрованного горячим, выкристаллизовывается чистый I, т. пл. 241—242°. Л. М.

20590 П. Лекарственный препарат из пчелиного яда. Мияното (Pharmaceutical from honey bee poison glands. Miyamoto Haruo). Япон. пат. 991, 25.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14131 (англ.)]

Железы 1000 пчел экстрагируют 100 *мл* воды, содержащей 0,7% NaCl и HCl до pH 6 при 5° в течение 7 дней. Р-р отделяют центрифугированием и прибавляют 1% фенола. О. М.

20591 П. Способ приготовления инъекционных растворов хлоргидрата метил-*бис*-β-хлорэтиламина (Verfahren zur Herstellung von Injektionslösungen des Chlorhydrates des Methyl-bis β-chloräthylamins) [Firma Emil Bertalanffy, Chemisch-pharmazeutische Fabrik] Швейц. пат. 298678, 16.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 11, 2487 (нем.)]

Для получения стойких водн. р-ров их подкисляют до pH 2; добавлением солей и сахаров р-ры можно сделать изотоничными крови. Исходный р-р может содержать добавки соответствующего четвертич. основания. Я. К.

20592 П. Способ получения инъекционных растворов, не дающих хлопьев с сывороткой и кровью. Линднер, Магер (Verfahren zur Herstellung von mit Serum bzw. Blut nicht flokkenden Injektionslösungen. Lidner Fritz, Mager Adolf) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 897907, 26.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 10, 2226 (нем.)]

Для получения инъекционных р-ров из 2-этокси-6,9-диаминоакридинлактата, 3,6-диамино-10-метилакридинийхлорида, катехина, цитрина и подобных лечебных в-в к р-рам добавляют 4—10% ангидрида саркозина в качестве средства, предотвращающего образование хлопьев. Л. М.

20593 П. Способ получения диспергирующихся растворов жирорастворимых витаминов (Process for the manufacture of dispersable solution of fatsoluble vitamins) [Roche Products Ltd]. Англ. пат. 706607, 31.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 34, 7704 (нем.).]

Диспергирующиеся р-ры растворимых в жирах витаминов (витаминов A, D, E и K) получают растворением их в смеси из нерастворимой в ацетоне фракции фосфатидов соевого масла с N, N-диэтиламидом уксусной к-ты или N-алканолзамещ. амидами высших алифатич. к-т, продуктами конденсации окиси этилена с высшими алкилфенолами или алифатич. к-тами, или частичными сложными эфирами высших алифатич. к-т с многоатомными спиртами (напр., монолауриловым эфиром пропиленгликоля, моностеариновым эфиром сорбитана или глицерина). Полученные продукты дают с водой устойчивые эмульсии, пригодные для вливаний. В. У.

20594 П. Лечебная смесь, содержащая пенициллин. (Penicillin composition. Libby Raymond L.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 504091, 6.07.54

Способ получения лечебной смеси состоит в том, что стойкое терапевтически активное производное пенициллина (I). напр., соль I и р-р водонепроницаемого в-ва (II). образующего покрытие против желудочного сока смешивают, и смесь высушивают для удаления р-рителя; сухой продукт измельчают и затем смешивают с водонерастворимым усвояемым глицеридом. В качестве II берут, напр., р-р щеллака (III) и полученную после смешения с глицеридом массу вводят в желатиновые капсули. III берут в кол-ве $^1/_{20}$—$^1/_2$ вес. ч. на 1 вес. ч. соли I. А. М.

20595 П. Стерильные водные суспензии прокаинпенициллина (Sterile aqueous suspensions of procaine penicillin) [Eli Lilly and Co.]. Англ. пат. 708405, 5.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 9, ii390 (англ.)]

Суспензии прокаин-пенициллина (I), содержит ~ 1 ч. CH_2O на 1000—5000 ч. I. Приведен пример состава суспензии: 28,4 ч. I, 0,09 ч. Na-карбоксиметилцеллюлозы, 0,92 ч. Na_3-цитрата, 69,58 ч. воды и 0,06 ч. 40%-ного формалина. В. У.

20596 П. Способ получения растворов 1,3-замещенных ксантинов (Process for the preparation of solutions of xanthines substituted in the 1,3-position) [Byk-Gulden-Lomberg Chemische Fabrik Ges.]. Англ. пат. 705944, 24.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 8, ii 254 (англ.)]

Растворимость 1,3-диалкилксантинов (напр., теофиллина) в воде увеличивается в присутствии 1—10 молей производных пиридина, напр., сульфокислот, арсиновых, фосфиновых или карбоновых к-т (их эфиров или амидов) или их солей, напр., с аминами или фармакологически активными основаниями (алкалоидами), напр., с алкильными эфирами никотиновой к-ты, у которых алкил содержит не больше 3 атомов C. Эти р-ры готовят (преимущественно в момент использования) при 80—100°, pH их 5,5—7. Смесь 2 *г* теофиллина, 4 *г* Na-соли никотиновой к-ты и 50 *г* воды нагревают до растворения, охлаждают и разбавляют до 100 *мл*, при этом получают устойчивый бесцветный р-р, имеющий pH 6,9 и пригодный для инъекций. В. У.

20597 П. Светозащитные мази (Light protection ointments) [Diwag Chemische Fabriken Ges.]. Англ. пат. 703878, 10.02.54

N-(*n*-бромбензил)- N -(α-пиридил)- N′,N′ -диметилэтилендиамин получают по методу Huttner и др. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1999), используя *n*-бромбензилбромид вместо бензилбромида. Аналогично синтезируют *o*-бромбензильное производное. М. К.

20598 П. Способ получения мышьяксодержащих препаратов. Таллар (Method of preparing arsenic compounds. Tullar Benjamin F.) [Parke, Davis and Co.]. Канад. пат. 492078, 14.04.53

Патентуется способ получения стойкого мышьякового препарата, обладающего терапевтич. активностью, основанный на замораживании водн. р-ра 3-амино-4-оксифениларсеноксида, аминогруппа которого нейтрализована нетоксичной к-той, достаточно сильной, чтобы обусловить pH водн. р-ра не выше 3 (напр., HCl или лимонной к-той). Из полученного замороженного р-ра испаряют лед в вакууме. Л. М.

20599 П. Способ получения жидкой имитации перевязочного средства. Флехзиг (Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Verbandmittels. Flechsig Alfred) [Fa. Clemens Lederer]. Пат. ФРГ 905419, 1.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 28, 6287 (нем.)]

К р-ру коллодия и настойки арники добавляют незначительные кол-ва р-ра $FeCl_3$ и бензальдегида. Л. М.

20600 П. Готовые неприлипающие пленки для применения к открытым ранам. Уорд (Preformed, nonadherent films for application to open lesions. Ward William C.) [The Norwich Pharmacal Co.]. Пат. США 2693438, 2.11.54

Гибкая неприлипающая пленка, используемая в качестве хирургич. перевязки, содержит ~ 3 ч. поливинилового спирта, гидролизованного на 76%, ~ 30 ч. пластификатора, представляющего собой смесь пропиленгликоля и полиэтиленгликоля со средним мол. весом между 200 и 400, жидкую при ~ 20°, в состав пленки входит также ~ 4 ч. воды и химиотерапевтич. препарат. Л. М.

20601 П. Способ изготовления и удаления перевязок. Геслер (Verfahren zur Herstellung und Entfernen von Verbänden und Gerät zur Durchführung des Verfahrens. Gaessler Eugen). Пат. ФРГ 900376, 28.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 24, 5350 (нем.)]

Перевязка в виде материала, обладающего адсорбционными свойствами или способностью набухать, напр., из текстильных волокон, хлопьев, порошков, пыли наносится на части тела в смеси со связующим отверждающим в-вом. Прибавлением газов или газообразующих в-в можно заставить смесь застыть в пористом виде и затем покрыть перевязку лакообразной оболочкой. Использованную перевязку можно пропитать или опрыснуть р-рителем для связующего в-ва, после чего размягченная масса легко удаляется. Л. М.

См. также: Синтетич. соед. 18776, 19183, 19185, 19249, 19255, 19262, 19284, 19289, 19313, 19320, 21246; 6556Бх, 7187Бх, 7189Бх, 7196Бх, 7208Бх, 7211Бх, 7212Бх, 7216Бх, 7227Бх, 7228Бх, 7263Бх, 7275Бх, 7284Бх, 7303Бх. Природные в-ва 19373, 19377, 19379, 19380, 19382, 19392, 19400, 19401; 6272—6275Бх, 6280Бх, 6296Бх, 6297Бх, 6303Бх, 6309Бх, 6310—6312Бх, 6594Бх, 7279Бх, 7283Бх, 7302Бх

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

20602. Оптическая суперсенсибилизация. Мудровчич (La sursensibilisation chromatique. Mudrovičić Mate), Sci. et inds photogr., 1953, **24**, № 2, 47—56 (франц.)

Обзорная статья по вопросам строения сенсибилизаторов и явления суперсенсибилизации красителями (сенсибилизирующими и несенсибилизирующими), основаниями красителей, гетероциклич. основаниями, кетонами, альдегидами, эфирами, неорганич. соединениями и в-вами некоторых других классов. Освещены также физ.-хим. вопросы механизма суперсенсибилизации. Библ. 107 назв. Н. С.

20603. Некоторые свойства мокроколлодионных пластинок. Иосино (Some characteristics of collodion wet plate. Yoshino Tomiya), Repts. Scient. Res. Inst., 1953, **29**, № 5—6, 340—343, Abstrs, kagaku-kenkyu-jo hokoku, 1953, **23**, № 1, 28 (англ.)

Установлено, что содержание $AgNO_3$ в пленках при экспонировании и проявлении оказывает значительное влияние на величину максим. плотности, контраст и зернистость изображения. Изучались также свойства мокроколлодионных слоев различного изготовления. С. Б.

20604. Химия современной цветной фотографии. Ван-Дормал (Aspects chimiques de la photographie trichrome moderne. Van Dormael André), Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1127—1133; **72**, № 1, 69—80 (франц.)

Дана схема получения цветного фотографич. изображения на многослойных фотоматериалах с цветным проявлением, изложены принципы этого процесса, описаны проявляющие в-ва, в частности, не обладающие раздражающим действием на кожу. Приведено хим. строение компонент цветного проявления и оптич. сенсибилизаторов для цветных фотоматериалов, а также даны схемы синтеза представителей различных классов сенсибилизирующих красителей. Т. Т.

20605. Химия в процессах цветной фотографии. Фрай (The chemistry of colour photography. Fry D. J.), Chem. Prod., 1953, **16**, № 9, 333—337 (англ.)

Рассматриваются основные способы получения цветных изображений. Описаны такие процессы, как хим. вирирование, вирирование красителями, способ карбро и процесс с гидротипным переносом красителей. Изложена техника проведения каждого процесса и даны основные проходящие в них хим. р-ции. Изложены процессы на трехслойных цветофотографич. материалах, в которых превращение скрытого изображения в окрашенные осуществляется цветным проявлением. Дается химическая сущность основных р-ций цветного проявления, приводящих к образованию голубого, желтого и пурпурного азометиновых красителей, и приводятся р-ции отбеливания и удаления серебряного изображения. В качестве процесса на трехслойных фотоматериалах, не содержащих компонент и обрабатываемых в проявителе с диффундирующими компонентами цветного проявления, описан процесс кодахром. Дано описание процессов на цветных трехслойных материалах с недиффундирующими компонентами в слоях (агфаколор и анскоколор) и процессов на трехслойных материалах с защищенными компонентами, неспособными к диффузии вследствие окружающей их водопроницаемой, но водонерастворимой оболочки из синтетич. смол (кодаколор и эктахром). Приводится хим. строение недиффундирующих цветных компонент и защищенных компонент, растворимых в синтетич. смолах. Дано строение одной цветной компоненты Дюпон — полимера поливинилового спирта, содержащего образующую краситель группу и являющегося защитным коллоидом и носителем галоидного серебра светочувствительной пленки. Кратко описан процесс гаспарколор — получение цветных изображений обесцвечиванием азокрасителей в слоях серебром проявленного изображения, процесс кодаколор с маскированием путем применения окрашенных компонент и процесс анскоколор, в котором хинониминовые красители цветного проявления превращаются в более стабильные азиновые красители. Л. К.

20606 П. Фотографическая пленка со слоем из четвертичных солей поливинилпиридина. Амбергер (Photographic film having a polyvinyl pyridine quaternary salt layer. Umberger Jacob Q.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 502923, 25.05.54

Патентуются фотопленки, содержащие на подложке 2 или 3 желатиновых галоидосеребряных слоя (ЖС), очувствленных к различным зонам спектра и разделенных между собой прослойками из водорастворимых высокополимерных в-в, одна из которых состоит из поличетвертичных солей поливинилпиридина (ПП). Для понижения растворимости в воде эти соли обрабатывают водн. р-рами анионных смачивающих в-в, гидрофобная группа которых является углеводородным остатком с 10—18 атомами С. Описана трехслойная пленка, состоящая из подложки с желатиновым подслоем, на который последовательно нанесены: 1) ЖС, очувствленный к красной зоне спектра; 2) прослойка из водорастворимых поливинилацеталей, альдегидные остатки которых содержат COOH- или SO_3H-группы; 3) ЖС, очувствленный к зеленой зоне спектра; 4) прослойка из ПП; 5) ЖС, чувствительный к синим лучам, содержащий желтый краситель. Проявленную пленку обрабатывают в водн. р-ре смеси натриевых солей додецилсульфата и тетралинсульфоната Na и контактируют верхний ЖС с бланкфильмом (БФ), т. е. слоем чистой желатины на подложке. При этом происходит расслаивание нижнего и среднего ЖС вследствие растворения поливинилацетальной прослойки. Полученную на БФ двухслойную пленку (синечувствительный ЖС, прослойка ПП и зеленочувствительный ЖС) обрабатывают водн. р-ром, содержащим соли алкилсульфатов с 8—12 атомами С, и снова контактируют внешним слоем со свежим БФ, после чего ЖС разделяют. В результате из трехслойной пленки получают три

цветоделенных пленки, каждую на своей подложке. Н. С.

20607 П. Материалы для пленок. Чаллис, Ли (Film materials. Challis K. J., Lee E. W.) [Ilford Ltd]. Англ. пат. 704188, 17.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2583 (нем.)]

Многослойные пленки, служащие основой для светочувствительных эмульсий или защитным покрытием для фотокинопленок, состоят из слоя смешанного полимера винилхлорида и винилиденхлорида или из их сополимеров с другими в-вами, слоя поливинилового сложного эфира (напр., поливинилацетат или полиалкилметакрилат), слоя нитроцеллюлозы и желатинового покрытия. Ю. В.

20608 П. Способ сенсибилизации фотографических галоидосеребряных эмульсий. Курбер, Гутем (Verfahren zur Sensibilisiérung von photographischen Halogensilberemulsionen. Koerber Willem Karel Antoon, Goethem Désiré Maria Alois van) [Gevaert Photo-Production N. V.]. Пат. ФРГ 897514, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 42, 9673 (нем.)]

Сенсибилизаторами служат стирильные красители, а суперсенсибилизаторами — соединения общей ф-лы YY′N — CO — C(SH)XX′, где Y — H или арил; Y′ и X′ — замещ. алкильные группы; X = X′ или H, напр., нафтиламид меркаптомасляной к-ты, *n*-толуидиды меркаптопропионовой и меркаптомасляной к-т, *n*-хлоранилид меркаптоизовалериановой к-ты. А. Х.

20609 П. Способ сенсибилизации галоидосеребряных эмульсий для фотобумаги. Схаувенарс (Verfahren zur Sensibilisierung von photographischen Halogensilberemulsionen. Schouwenaars Marcel) [Gevaert Photo-Producten N. V.]. Пат. ФРГ 908346, 5.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 35, 8027 (нем.)]

В качестве сенсибилизаторов для эмульсий фотобумаги, не окрашивающих подложки, патентуются цианиновые и стирильные красители, которые при атоме N одного или обоих гетероциклич. остатков содержат карбоксиаралкильную группу, напр., 3-*n*-карбоксибензил-1-этилтиа-2′-цианинбромид или 3,3′-ди-(*n*-карбоксибензил)-4′-метилоксатиазолокарбоцианинбромид. А. Х.

20610 П. Фотографические эмульсии со смешанными зернами и светочувствительные материалы из этих эмульсий. Карролл, Хансон (Mixed grain photographic emulsions and sensitive materials employing them. Carroll B. H., Hanson W. T.) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 702255, 13.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 6, 737 (англ.)]

Патентуется фотографич. эмульсия со смешанными зернами, содержащая две группы галоидосеребряных зерен, сенсибилизированных к различным спектральным зонам. Каждый из красителей обладает двумя спектральными полосами поглощения и сообщает зернам максим. спектральную чувствительность к двум различным зонам в зависимости от того, вводится ли краситель в большой или малой конц-ии. Каждая из двух групп зерен сенсибилизирована высокой конц-ией соответствующего красителя к одной из двух возможных спектральных зон. В результате диффузии каждого из красителей к зернам, не предназначенным для этой сенсибилизации, происходит сенсибилизация зерен к спектральной зоне, соответствующей другому красителю. Напр., бромоиодосеребряную эмульсию делят на две равные части; одну из них обрабатывают сенсибилизатором к лучам красной зоны 3,3-диметил-9-этил-4,5,4′,5′-дибензотиакарбоцианинхлоридом, другую — сенсибилизатором к лучам зеленой зоны 3,1′-диэтил-5-фенил-6′-метокситиа-2′-цианинбромидом. Обе части эмульсии смешивают и наносят на подложку. Можно применить также следующие сенсибилизаторы: 3,3′-диметил-8,10-толилокситиакарбоцианинбромид и 3,1′-диэтил-6′-метил-4,5-бензотиа-2′-цианинбромид, 3,3′-диметил-9-фенил-4,5,4′,5′-дибензотиакарбоцианинхлорид, 3,3′,9-триэтил-5,5′-дифенилоксакарбоцианинбромид и (для голубой области) 3,3′-диэтил-6,7,6′, 7′-дибензотиацианинхлорид. А. Х.

20611 П. Способ суперсенсибилизации фотографических галоидосеребряных эмульсий. Бирр (Verfahren zur Übersensibilisierung photographischer Halogensilleremulsionen. Birr Emil-Joachim). Пат. ГДР 7387, 30.07.54

Патентуется суперсенсибилизация галоидосеребряных фотографич. эмульсий, сенсибилизированных монометинцианиновыми красителями, с помощью *n*-диалкиламинобензилиденовых производных циклич. кетонов, напр., 2,5-*бис*-(4′-диметиламинобензилиден)-циклопентанона, 2,6-*бис*-(4′-диметиламинобензилиден)-циклогексанона, 5-метил-2-(4′-диметиламинобензилиден)-циклопентанона, этилового эфира 3-(4′-диметиламинобензилиден)-циклопентанон-2-карбоновой к-ты, вводимых в кол-ве 4—6 *мг* на 1 *л* эмульсии. Преимуществом новых суперсенсибилизаторов является отсутствие вуалирующего действия. Н. С.

20612 П. Суперсенсибилизация карбоцианиновых красителей основаниями гемицианинов. Карролл (Supersensitization of carbocyanine dyes with hemicyanine bases. Carroll Burt H.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2694638, 16. 11. 54

Суперсенсибилизация фотографич. галоидосеребряных эмульсий, сенсибилизированных 2,2′-карбоцианинами, 9-алкилтиа-2′-карбоцианинами и симметрич. и несимметрич. 9-алкил- или 9-арилтиа-, 4,5-бензотиа- и 4,5-бензоселенакарбоцианинами, у которых алкильные группы у атомов азота и в положении 9 содержат 1—4 атомов С. В качестве суперсенсибилизирующих добавок предлагаются основания гемицианинов, производные 2-(2′-фенилиминоэтилиден)-3-алкил-4,5-бензобензтиазолина, алкильные группы которых содержат 1—4 атомов С, а в полиметиновой цепи могут находиться заместители.

Приведены спектрограммы, показывающие сенсибилизирующее действие 3,3′-диметил-9-фенил-4,5,4′,5′-дибензотиакарбоцианинбромида (I) (максим. сенсибилизации ~ 675 *мμ*) и смеси I и 3-этил-2-(2′-фенилиминопропилиден)-4,5-бензобензтиазолина (максим. сенсибилизации 625 *мμ* при той же зоне сенсибилизации). Н. С.

20613 П. Стабилизация дубящих растворов с глиоксалем для фотографических целей. Бейтс, Хейнсуэрт (Stabilisierung von Glyoxal-Härtelösungen für photographische Zwecke. Bates James B., Hainsworth John G.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. ФРГ 902934, 28.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 28, 6409 (нем.)]

К обычным дубящим р-рам, содержащим 0,04—2% глиоксаля, прибавляют 0,5—20 *г* на 1 *л* борной к-ты или боратов, напр.: буры, мета-, орто- или перборатов, или органич. борсодержащих соединений, напр., бензил- или этилборной к-ты. К. М.

20614 П. Фотографические материалы и процессы (Photographic materials and processes) [Du Pont de Nemours and Co. E. I.]. Англ. пат. 699888, 18.11.53 [J. Appl. Chem., **4**, № 4, 428—429 (англ.)]

Способ предупреждения выцветания проявленного серебряного изображения в процессе сушки при высокой т-ре отличается тем, что соединение NHR·C(:NH)·NH·C(:NH)·NHR′·HSZ (R — H, арил или алкил; R′ — арил или алкил, Z — гетероциклич. остаток, напр. бензотиазолил) вводят в галоидосеребряную эмульсию (в кол-ве 0,1—1%), в подслой или защитный слой, напр. р-р соли 2-меркаптобензотиазола с фенил-

бигуанидином (1 *г*) в C_2H_5OH (400 *мл*) добавляют к хлоробромосеребряной эмульсии (AgBr : AgCl = 3 : 2) из расчета 80—200 *мл* р-ра соли на 82 *г* Ag. В результате после сушки получается более теплый тон изображения. А. Х.

20615 П. Эмульсия для получения прямого позитива, содержащая десенсибилизирующий краситель. Кендалл, Хилл (Direct positive emulsion containing desensitizing dye. Kendall William B., Hill George D.) [Canadian Kodak Co. Ltd]. Канад. пат. 494604, 21.07.53

Патентуется фотографич. эмульсия для получения прямого позитива, представляющая собой сильно завуалированную хлоросеребряную эмульсию, содержащую какое-либо производное бензотиазола, хинолина, индоленина, бензотриазола и роданина или их N-алкилзамещ. четвертичной соли, в которых по крайней мере одна нитрогруппа связана с бензольным ядром, напр. четвертичная соль 2-нитростирилбензотиазола. Такая эмульсия получается, напр., осаждением AgCl в желатине, хим. ее вуалировании и добавлении 6-нитробензотриазола. Эмульсию вуалируют также в щел. среде формальдегидом, затем доводят ее до кислой р-ции и прибавляют четвертичную соль 2-нитростирилбензотиазола. А. Х.

20616 П. Замещенные бензотиазолы. Уэйсбергер (Substituted benzthiazoles. Weissberger A.) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 699892, 18.11.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 428 (англ.)]

В качестве в-в, предупреждающих регрессию скрытого изображения в экспонированных фотографич. галоидосеребряных слоях, патентуются 2-ацетилтиоацетамино-(I) и 2-тиоацетаминобензотиазол (II). I (т. пл. 170°) получают взаимодействием 2-аминобензотиазола и $CH_3C(=O)$·O$(O=)CCH_2S$... ($CH_3C(=O)\cdot O$ и $SCH_2C(=O)Cl$) в диоксане, содержащем хинолин, при 50—60° или без нагревания. Гидролизом I 5%-ным р-ром NaOH при 20° получают II (т. пл. 191°). А. Х.

20617 П. Способы проявления экспонированной фотографической пленки (Methods of developing exposed photographic film) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Англ. пат. 715208, 8.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i597 (англ.)]

Экспонированная фотографич. пленка из полностью или частично регенерированной целлюлозы наматывается на катушку совместно с тонкой пленкой, которая действует в качестве промежуточного слоя достаточной прочности, и вносится в проявляющий р-р, причем фотопленка до намотки на катушку была погружена в воду. Тонкая пленка имеет с одной стороны углубления или вырезы так, что на другой стороне образуются соответствующие выпуклости. Углубления размещены с промежутками в продольном и (или) поперечном направлениях пленки так, что между каждыми двумя соседними витками выпуклости одного не совпадают с вырезами другого. Приводится изображение прибора. Т. Т.

20618 П. Фотографические процессы с переносом изображения и применяемые составы. Ланд (Photographic transfer processes and compositions for the practice of said processes. Land Edwin H.) [Polaroid Corp.]. Пат. США 2662822, 15.12.53

Патентуется способ получения фотоотпечатков, состоящий из следующих стадий: А. Нанесение тонкого слоя жидкого обрабатывающего состава (ОС) между поверхностью светочувствительного галоидосеребряного слоя, содержащего скрытое изображение, и поверхностью принимающего слоя, на котором получается позитивное изображение. ОС содержит проявляющее в-во; в-ва, дающие с галоидным серебром растворимые комплексы; мелкие твердые частицы в-в из класса сульфидов или селенидов катионов, не растворимых в ОС и служащих центрами восстановления комплексных ионов, содержащих серебро; пленкообразующее в-во, увеличивающее вязкость ОС, чтобы поддерживать эти твердые частицы во взвешенном состоянии, и образующее твердую пленку после удаления жидкости из ОС. Б. Диффузия путем впитывания жидкости и реагентов ОС в галоидосеребряный слой. В. Проявление скрытого изображения и образование растворимого комплекса с непроявленным галоидным серебром в слое, пропитанном жидкостью ОС. Г. Диффузия растворимого комплекса из проявляемого слоя в толщу состава ОС, находящуюся между слоями, быстрое восстановление серебра из комплекса с образованием позитивного серебряного изображения в принимающем слое. А. Х.

20619 П. Фотографический материал, содержащий вскрывающийся сосуд с жидкостью для обработки этого материала. Ланд (Photographic product comprising a rupturable container carrying a liquid for processing said product. Land Edwin H.) [Polaroid Corp.]. Пат. США 2653872, 29.09.53

Патентуется сложный пленочный материал, состоящий из прозрачной основы, покрытой с одной стороны двумя галоидосеребряными эмульсионными слоями. Нижний слой представляет предварительно освещенную мелкозернистую эмульсию, верхний тонкий слой— светочувствительную крупнозернистую эмульсию, в которой образуется скрытое изображение после экспонирования через прозрачную основу. С этим слоем соприкасается принимающий слой. В определенных местах между этими слоями помещены вскрывающиеся сосуды, содержащие р-р, состоящий из проявителя и р-рителя галоидного серебра. После вскрытия сосуда р-р растекается между слоями, и проявитель проявляет скрытое изображение до металлич. серебра, а р-ритель образует с неэкспонированным галоидным серебром растворимый серебряный комплекс, который пропитывает принимающий слой и образует в нем обращенное относительно проявляемого изображения серебряное позитивное изображение. А. Х.

20620 П. Фотографические диазотипные слои. Франк, Меррей (Photographic diazotype layers. Franke R. H., Murray H. D.) [Ozalid Co., Ltd]. Англ. пат. 702294, 13.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 6, 738—739 (англ.)]

Способ покрытия бумаги и других набухающих материалов водонерастворимым и газопроницаемым светочувствительным диазотипным лаком, способным к сухому проявлению. Водн. стабилизированная электролитами эмульсия частично полимеризованных пленкообразующих винильных соединений (винилацетат, -хлорид, -ацетали, стирол, соли или эфиры метакриловой к-ты, смесь двух или более винильных соединений, которая может быть стабилизирована добавлением небольшого кол-ва водорастворимого поливинилового спирта, полиэтиленгликоля или его сложных эфиров) смешивается с очувствляющим р-ром, состоящим из светочувствительного диазосоединения (хлористого диазония), азокомпоненты и стабилизирующей к-ты. Эмульсия при высушивании должна образовывать тонкий равномерный слой пленкообразующего в-ва, дополнительно полимеризующегося при нагревании, причем получается водонерастворимый, но проницаемый для NH_3 светочувствительный слой. Н. С.

20621 П. Проявители для диазотипной печати (Developers for photographic diazotype printing) [Chemische Fabriek L. van der Grinten N. V.]. Англ. пат.

708204, 28.04.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1953, **70**, № 7, 321 (англ.)]

Прибавление щел. солей ортофосфорной к-ты к диазотипному проявителю, содержащему акрилацетанилид, в котором акрильный остаток представляет собой $H(CH_2)_n$ — CO (n = 1—3), делает возможным употребление конц. проявителей, которые образуют хорошо проявленное изображение на пленках с тонким слоем. Н. С.

20622 П. Процессы фотографической репродукции (Processes of photographic reproduction) [Kodak, Ltd]. Англ. пат. 714106, 25.08.54 [Brit. J. Photogr., 1954, **101**, № 4936, 652—653 (англ.)]

Предложен процесс, основанный на использовании негативного серебряного изображения и отбеливающего р-ра для разрушения диазониевого соединения и последующем получении позитивного изображения из азокрасителя в приемном слое, приводимом в контакт с негативом. Процесс предназначен для копирования документов, однако пригоден для получения и цветных отпечатков. Негативную бумагу экспонируют, проявляют, фиксируют и высушивают; затем обрабатывают в р-ре, содержащем диазониевое соединение, к-ту, отбеливающее в-во и компоненту, и приводят в контакт с приемным слоем, содержащим желатину и щелочь. После разделения приемный слой обрабатывают парами аммиака или р-ром щелочи. С. Б.

20623 П. Процесс цветной фотографии (Process for colour photography) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 723171, 2.02.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 5, 269 (англ.)]

Патентуется способ получения маскирующего изображения из остаточной бесцветной компоненты в голубом слое — из фенолов или нафтолов, не имеющих заместителя в пара-положении к группе OH. Основное и маскирующее изображения не оказывают нежелательного действия на другие слои. После цветного проявления изображение обрабатывают на любой стадии формальдегидом в присутствии первичного ароматич. амина, в результате чего лейкопроизводное маскирующего красителя окисляется. Т. Т.

20624 П. Способ получения цветных фотографических изображений с помощью цветного проявления. Фрёлих (Verfahren zur Herstellung ein- und mehrfarbiger photographischer Aufsichts- und Durchsichtsbilder mit Hilfe der chromogenen Entwicklung. Fröhlich Alfred). Пат. ГДР 6943, 1.04.54

В качестве компонент цветного проявления, образующих пурпурный краситель с максимумом спектрального поглощения при λ 520 $m\mu$ при малом поглощении лучей синей зоны спектра, патентуются продукты взаимодействия эфиров аминоизофталевой к-ты с ацетонитрилом в присутствии щелочи, причем эти продукты могут содержать различные заместители. В состав компонент могут входить группы, препятствующие диффузии в желатиновом слое. Примеры в-в, образующих диффундирующие и недиффундирующие компоненты: диэтиловые эфиры ацетамино-, бензоиламино-, амино-, стеароиламино- и бензоиламиноизофталевых к-т. С. Б.

20625 П. Компоненты цветного проявления. Портер, Вейсбергер (Farbbildner. Porter Henry Dudley, Weissberger Arnold) [Eastman Kodak Co.]. Пат. ФРГ 884151, 23.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 35, 8028—8029 (нем.)]

В качестве компонент цветного проявления предложены ациламинопиразолоны общего строения R—N—CO—CH_2—C(NHX)=N (кольцо замкнуто между N и N), где R — арильная группа, в частности фенильная или феноксифенильная группа; X — остаток к-ты, в особенности остаток бензойной к-ты, содержащий эфирную связь. Пригодны, напр., следующие пиразолоны-(5) (**I**): 1-фенил-3-ацетиламино-, хлор-(или дихлор)-ацетиламино-, бензоиламино-, β-нафтоиламино-, фенилкарбамиламино- и *n*-сульфамидобензоиламино-**I**, 1-фенил-3-(бензолсульфамино)-**I**, 1-*м*-толил-3-[*n*-(*n'*-*втор*-амилбензоиламино)-бензоиламино]-**I**, 1-(*n*-феноксифенил)-3-(*n*-*втор*-амилбензолсульфамино)-**I**, 1-[*n*-(*м*-толилокси)-фенил]-3-[*м*-(*n*-*трет*-амилфенокси)-бензоиламино]-**I**. С. Б.

20626 П. Цветные компоненты, содержащие остатки терфенила. Аллен (Color couplers containing terphenyl radicals. Allen Charles F. H.) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канад. пат. 491512, 24.03.53

Цветофотографический материал состоит из водопроницаемого носителя, в котором находится галоидное серебро и цветная компонента, содержащая остаток терфенила, особенно *o*-терфенила; пара-положение крайнего ядра этого остатка связано через атомы N или C с группировкой, содержащей метиленовую или фенольную метиновую группу, которая реагирует с продуктом окисления проявляющего в-ва (первичного ароматич. амина). А. Х.

20627 П. Способ получения фотографических цветных изображений с помощью цветного проявления. Кейрсбилк (Verfahren zum Herstellen photographischer Farbbilder durch farbgebende Entwicklung. Keirsbilck Norbert van) [Gevaert Photo-Producten N. V.]. Пат. ФРГ 870947, 19.03.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 45, 10398 (нем.)]

Экспонированное галоидное серебро проявляют моно-, ди- или триаминоарильными соединениями, особенно N-алкилзамещенными *o*- или *n*-диаминами, в присутствии производного оксодиазола (1, 2, 4) общего строения: Y — C = N — O — C(CH_2 — X) = N (кольцо замкнуто между C и N), где X — электроотрицательная ацильная или CN-группа; Y — алкильная или арильная группа. Особо подходят 3-фенил-5-ацетонил-3-фенил-5-цианацетил- (5) и 3-бензил-5-ацетонил-1,2,4-оксодиазол. При этом образуются интенсивно желтые красители с резко ограниченной кривой спектрального поглощения, которые очень стабильны по отношению к высокой конц-ии сульфита, присутствующего в проявителе. С. Б.

20628 П. Фотографические процессы (Photographic processes) [Ilford Ltd]. Англ. пат. 711247, 30.06.54 [Brit. J. Photogr., 1954, **101**, № 4925, 510 (англ.)]

При получении цветных изображений по способу отбеливания красителей в качестве ускорителя отбеливающего действия предлагается применять циннолин или его производные в кол-ве 1—2 *г* на 1 *л* отбеливающего р-ра. Л. К.

20629 П. Необратимо обесцвечиваемые фотографические фильтровые слои и способ обработки пленки с таким слоем. Тулагин (Irreversibly dischargeable photographic filter layers and method of processing film containing the same. Tulagin Vsevolod) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2695233, 23.11.54

Предложен способ обработки фотоматериала, содержащего три галоидосеребряных слоя, очувствленных

I — X—(бензольное кольцо с OH)—CH=N—A; II — X—[бензольное кольцо]—Z—(кольцо с OH)—CH=N—A

соответственно к лучам красной, зеленой и синей зон спектра, и в качестве желтого фильтрового слоя — водорастворимый коллоид, в котором диспергирован краситель общего строения **I** или **II**, где OH-группа всегда расположена в орто-положении к азометиновой группе; X — H, алкильная, оксиалкильная, ацилок-

силалкильная, арильная, амино-, ациламино-, окси-, нитро-, сульфо-, карбокси- или циангруппа; Z — атомы для замыкания ароматич. или гетероциклич. кольца, содержащего коньюгированную ненасыщ. систему; A — алифатич. или ароматич. радикал. Фотоматериал после экспонирования подвергается цветному проявлению. Желтый фильтровой краситель обесцвечивается обработкой фотоматериала водн. р-ром гидроксиламина, гидразина, семикарбазида или солей этих в-в. С. Б.

20630 П. Цветная фотография. Кут, Хорнсби (Colour photography. Coote Jack H., Hornsby Keith M.) [Dufay-Chromex Ltd]. Канад. пат. 508540, 28.12.54

Процесс получения цветного фотографич. изображения с трех цветоделенных негативов включает стадии а) процесс печати с одного негатива на верхний слой фотоматериала, состоящего из основы с двумя слоями, чувствительными к одной и той же зоне спектра и нанесенными на одну сторону основы; каждый из этих слоев состоит из галоидного серебра и недиффундирующей компоненты, распределенных в защитном коллоиде слоя; б) нанесение на экспонированный эмульсионный слой галоидосеребряной эмульсии, содержащей тот же защитный коллоид и компоненту, дающую изображение другого цвета; в) печать на вновь нанесенный слой со второго негатива; г) печать через основу с третьего негатива на нижний, прилегающий к основе слой, светом того же спектрального состава, что и при печати верхнего слоя. Цветные компоненты в слоях выбраны с таким расчетом, что при проявлении цветным проявителем образуются окрашенные изображения нужного цветового тона; после проявления скрытого изображения и образования красителей происходит удаление металлич. Ag. Отношение защитного коллоида к серебру (в пересчете на $AgNO_3$) не должно превышать значения 1,5 : 1 и преимущественно должно быть близким к значению 1 : 1. Защитным коллоидом фотографич. слоев служит желатина, а цветные компоненты содержат в молекуле по крайней мере одну длинную алифатич. цепь и по крайней мере одну группу, придающую им растворимость. Три цветоделенные негатива представляют собой негативы, полученные за синим, зеленым и красным светофильтрами. В процессе проявления цветным проявителем из компонент образуются желтое, пурпурное и голубое изображения. Л. К.

См. также: 18363, 18850.

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

20631. Эфирное масло листьев ***Annona squamosa*** **Linn. Рай, Мутхана** (Essential oil from the leaves of «*Annona squamosa* Linn». Rai Charanjit, Muthana M. S.), J. Indian Inst. Sci., 1954, **36**, № 2, sec. A, 117—121 (англ.)

Изучен состав эф. масла (ЭМ), полученного из зеленых листьев *Annona squamosa* Linn. перегонкой с паром. Выход ЭМ 0,08%, d_4^{26} 0,91104; n_D^{27} 1,4995; α_D^{25} —2,5; кислотное число 1,5; эфирное число 45,2; ацетильное число 205,0; растворимость в спирте 1 : 4. ЭМ имеет зеленый цвет, горький вкус и приятный запах. После фракционирования на колонке и анализа фракций найдено, что ЭМ содержит α-пинен (7%, т. кип. 66—68°/28 *мм*, d_{26}^{26} 0,86095; n_D^{23} 1,4675; α_D^{26} 18,0°; нитрозохлорид, т. пл. 108°, нитролбензиламин, т. пл. 122°, пиноновая к-та, т. пл. 67—68°); β-кариофиллен (50%, т. кип. 112—112,5°/8,5 *мм*; d_4^{24} 0,8995; n_D^{25} 1,49625; α_D^{23} 9,35; нитрозит, т. пл. 110°, нитрозохлорид, т. пл. 174°, нитролбензиламин, т. пл. 172°; спирт, т. пл. 95°, иоднитрозит, т. пл. 125°), неидентифицированный моноциклич. терпен (4%) и два бициклич. сесквитерпеновых углеводорода (по 5%), дающих при гидрогенизации кадален. Н. Л.

20632. Факторы, повышающие содержание ароматических веществ в цветах лилии. Григорович Н. Д., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 5, 15—16

Изучено накопление ароматич. в-в в срезанных цветах лилии в условиях свободного доступа воздуха (при 18—20°) и при отсутствии доступа воздуха (в эксикаторе) при выдерживании цветов в течение 24 час. Содержание эфирного масла определено пароводной дистилляцией по методу Далматова. Влажность цветов определялась в пробах по 100 *г*, взятых одновременно в момент закладки опыта. Аналогичные результаты получены при экстракции цветов петр. эфиром. Найдено, что накопление ароматич. в-в в срезанных цветах лилии продолжается как при свободном доступе воздуха, так и без доступа воздуха. Во 2-м случае накопление происходит более интенсивно, выход эфирного масла в 8 раз больше по сравнению с контролем и в 2,5 раза больше, чем в 1-м случае. Разница между выходом экстрактивного масла конкрета по 1-му и 2-му варианту не так значительна. При работе по 2-му варианту получают конкрет с наибольшим кол-вом ароматич. в-в; в контроле — 3%, выдерживание при свободном доступе воздуха — 8% и выдерживание без доступа воздуха — 18%. Предполагается, что во 2-м случае происходит адсорбция непрерывно выделяющегося эфирного масла природными в-вами, находящимися в клетках тканей цветка. Найдено, что активность ферментов согласуется с накоплением ароматич. в-в. Т. Р.

20633. Замечания по поводу химического состава ванильных экстрактов. Ланьо (Note sur la composition des extraits de vanille. Lagneau Ch.), Ann. falsific. et fraudes, 1953, **46**, № 539—540, 432—437 (франц.)

Показано, что при исследовании ванильных экстрактов и оценке их качества необходимо учитывать способ их произ-ва. Официально принятый колориметрич. метод определения ванилина с применением реактива Фолина и Дени следует признать вполне удовлетворительным. Методом хроматографии на бумаге удается отделить ванилин от этилванилина. При хроматографич. исследовании экстрактов ванили и ванилона обнаруживается присутствие неизвестного в-ва, не являющегося ни этилванилином, ни гелиотропином. Показано, что все водноспиртовые экстракты натуральной ванили имеют кислую р-цию и содержание ванилина равно 0,1 от общего содержания сухих в-в экстракта. Т. С.

20634. Новые исследования в области хроматографического разделения терпенов, сесквитерпенов и терпеноидных соединений. Надаль (Recent investigations on the chromatographic separation of terpenes, sesquiterpenes and terpenoid compounds. Nadal Noemf Garcia de), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1955, **65**, № 6, 17—20 (англ.)

Обзор работ по применению хроматографии к эфирным маслам (разделение терпенов, разделение терпенов и ароматич. альдегидов, разделение терпеновых соединений и ароматич. кетонов, разделение тритерпенов, очистка β-иононов). Библ. 40 назв. Т. Р.

20635. Классификация душистых веществ и ее применение. Паучер (A classification of odours and its uses. Poucher W. A.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, **28**, № 7, 763—765, 767—771; Amer. Pefumer and Essent. Oil Rev., 1955, **66**, № 1, 17—24; J. Soc. Cosmetic Chemists, 1955, **6**, № 2, 80—94 (англ.)

Предложена классификация синтетич. и натуральных душистых в-в (ДВ) на основе продолжительности со-

хранения их основного аромата. ДВ, изменяющим свой основной запах в течение дня дан коэфф. 1, за два дня — 2 и т. д. ДВ, не изменяющим свой основной запах в течение длительного времени (дубовый мох, пачули) дан коэфф. 100. На основании этих коэфф. ДВ разделены на 3 группы: 1) верхние тона с коэфф. 1—14 (ацетофенон, нерол, лаванда и др.); 2) средние тона с коэфф. 15—60 (гелиотропин, абсолютное масло жасмина и розы, масло нероли и т. д.); 3) основные тона с коэфф. 61—100 (гидроксицитронеллаль, пикламенальдегид, кумарин, изоэвгенол, фенилацетальдегид и др.). Продолжительность основного аромата устанавливалась при органолептич. исследовании ДВ, нанесенных на бумажные полоски в кол-ве 100 *мг* через определенные промежутки времени. Проведены опыты по фиксации запаха в-вами с высокой т-рой кипения: бензиловым спиртом (т. кип. 68°/3 *мм*), диэтилфталатом (т. кип. 143°/3 *мм*) и бензилбензоатом (т. кип. 147°/3 *мм*). Найдено, что эти в-ва замедляют скорость испарения синтетич. ДВ средних и верхних тонов, но несколько искажают их запах и совершенно не влияют на скорость испарения эф. масел. Автор считает, что фиксация запаха может быть достигнута правильным подбором и смешением ДВ основных тонов, которые он называет фиксаторами, в общей смеси ДВ. Приведены примеры применения этой классификации для создания новых ароматов. И. В.

20636. Бензиловый спирт. Шмитт (Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$. Schmitt F.), Parfüm. und Kosmetis, 1955, **36**, № 7, 312—315 (нем.; резюме англ., франц.)

Описаны производственные методы получения бензилового спирта, бензилацетата, бензальдегида, Na-бензоата и перекристаллизации бензойной к-ты. Б. Р.

20637. Проблемы отдушивания. Мартон (Perfuming problems. Marton O. L.), Drug and Cosm. Ind., 1955, **76**, № 4, 470—471, 566—569 (англ.)

20638. Вопросы парфюмерного производства. Пиктхалл (Talking of perfumes again. Pickthall J.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1954, **5**, № 3, 182—202 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 17534.

20639. Высокомолекулярные эфиры глицерина в косметике. Янистин (Die hochmolekularen Glycerinäther in der Kosmetik. Janistyn H.), Parfüm. und Kosmetik, 1955, **36**, № 9, 443 (нем.)

Высокомолекулярные эфиры глицерина (лауриновый, цетиловый, амиловый) устойчивы к к-там и щелочам, не имеют запаха, смешиваются с жирами, восками, углеводородами, являются хорошими р-рителями, эмульгаторами и хорошо действуют на кожу. Рекомендуется вводить их в косметич. средства для волос, пудры, кремы для ногтей. А. В.

20640. Ацетилированные моноглицериды в косметике. Мак-Доно, Эдман (Acetylated monoglycerides in cosmetics. McDonough Everett G., Edman Walter W.), Drug and Cosm. Ind., 1955, **76**, № 2, 170, 171, 252, 254 (англ.)

В качестве нового сырья для косметич. препаратов рекомендуются ацетилированные моноглицериды, полученные из соответствующих фракций моноглицеридов лярда и гидрированного лярда; они обладают большей стойкостью к окислению (перекисное число после 103 час. продувания воздуха 28), легко смешиваются с водно-спиртовыми смесями (до 20% воды) и при употреблении в косметич. препаратах не оставляют сального остатка и не токсичны; являются хорошими составляющими в губных помадах, детских маслах, препаратах для волос, лосьонах, шампунях и т. д. Н. С.

20641. Сырье современной косметической промышленности. Хог (Die Grundstoffe der modernen kosmetischen Industrie. Hoog P. H. van der), Parfüm. und Kosmetik, 1955, **36**, № 8, 379—381 (нем.)

Описаны основные в-ва, применяемые в произ-ве различной косметической продукции (вода, растительные и животные жиры и масла, воски, жирные к-ты и спирты, эмульгаторы). А. В.

20642. Новые представления о составе ланолина. Конрад (Newer concepts of lanolin composition. Conrad Lester I.), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1954, **64**, № 3, 177—184 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 12810.

20643. Эмульсии в косметике. Рюмеле (Emulsionen des Kosmetikers. Ruemele T.), Parfüm. und Kosmetik, 1955, **36**, № 8, 382—383 (нем.; резюме франц., англ.)

Обсуждается роль физ.-хим. факторов для образования косметич. эмульсий. Т. Р.

20644. Губная помада — рецептуры, производство, анализ. Фишбак (Lipsticks-their formulation, manufacture, and analysis. Fishbach A. L.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1954, **5**, № 4, 242—248; Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1955, **65**, № 3, 31—34 (англ.)

20645. Душистые вещества и кожа. Кларман (Perfume and the skin. Klarmann Emil G.), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1954, **64**, № 6, 425—430; Perfum. and Essent. Oil Rec., 1955, **46**, № 2, 48—54 (англ.)

Обзор работ, посвященных действию душистых в-в на кожу. Освещены вопросы характера действия, механизма происходящих при этом явлений, связи между строением душистых в-в и действием их на кожу, влияния цветочных и эфирных масел и отдельных душистых в-в. Библ. 52 назв. И. В.

20646. Лосьоны для холодной завивки с физико-химической точки зрения. Рюмеле (The physicochemical aspect of cold wave solutions. Ruemele T.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1954, **27**, № 7, 731—733 (англ.)

20647. Фреоны для косметических аэрозолей с низким давлением. Рид (Propellents for low pressure cosmetic aerosols. Reed Fred T.), Glass Packer, 1955, **34**, № 2, 33—35, 62; Soap and Chem. Specialties, 1955, **31**, № 2, 135—137, 163, 165, 167 (англ.)

Обсуждаются физ. характеристики систем фреон — р-ритель, которые могут быть применены при составлении аэрозольных одеколонов и других родственных продуктов для стеклянной упаковки. Данные о давлении, характере струи, растворимости систем спирт — фреон представлены в виде семи треугольных диаграмм. Из всех характеристик для стеклянной упаковки наиболее важным является давление. Изучена серия систем фреон — р-ритель с низким давлением, составленных из водно-спиртовых р-ров и смесей: фреон 12 (CCl_2F_2) — фреон 11 (CCl_3F) и фреон 12—фреон-114 ($C_2Cl_2F_4$). Приведена таблица результатов испытаний. Э. С.

20648. Применение пенетрометра для определения консистенции вазелина. Добсон (The use of the penetrometer in the determination of consistency of petroleum jelly. Dobson R. T.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1954, **5**, № 4, 236—240 (англ.)

Описана конструкция пенетрометра, предложенного для характеристики вазелина (В) по его консистенции, так как В с близкими т-рами плавления обладают разными свойствами. Определение проводят опусканием в В стандартного конуса. Точность глубины замера 0,1 *мм*. Н. С.

20649 П. Получение косметических кремов (Procédé pour obtenir des préparations sous forme de crèmes en particulier pour cosmétiques) [Ensa G. m. b. H.

Monsavon-Z-Oreal]. Франц. пат. 1068586, 28.06.54 [Inds parfum., 1955, **10**, № 6, 250 (франц.)]

Предлагается получение кремов из продуктов р-ции между основаниями с активными катионами и к-тами с активными анионами. Е. К.

20650 П. Средство для загара. Лакруа (Produit favorisant le brunissement de la peau sous l'action du soleil. Lacroix I. A. E.). Франц. пат. 1070082, 16.07.54 [Inds parfum., 1955, **10**, № 6, 250 (франц.)]

Средство для загара представляет собой слабый р-р (напр., 1%-ный) хлорофилла или его соединений. Е. К.

20651 П. Зубные порошки, содержащие микрокристаллический $Al(OH)_3$ и очищающий агент. Хинкел, Тейнтер (Dentifrice compositions containing microcrystalline $Al(OH)_3$ and a cleansing agent. Hinkel Emil T., Jr, Tainter Maurice L.) [Sterling Drug. Inc.]. Канад. пат. 503606, 8.06.54

Патентуется зубной порошок, содержащий в качестве основного ингредиента 38—50% микрокристаллич. $Al(OH)_3$ и 2—10% кристаллич. Al_2O_3 с размером частиц (РЧ) 300 меш или 5—25 вес. ч. микрокристаллич. $Al(OH)_3$ (РЧ 0,025—0,5 μ), 1 вес. ч. $Al(OH)_3$ (РЧ 0,1 μ) и носитель. Зубной порошок может быть приготовлен также из 5—25 вес. ч. микрокристаллич. $Al(OH)_3$ (РЧ 0,025—0,5 μ), 1 вес. ч. безвкусного, не растворимого в воде очищающего агента (РЧ 5—30 μ) и носителя. Г. С.

20652 П. Способ приготовления средства для рощения волос. Макору (Verfahren zur Herstellung eines Haarwuchsmittels. Makoru Leopold). Австр. пат. 176950, 10.12.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 3, 1637 (англ.)]

Для приготовления средства для рощения волос мелко истолченные вымоченные стебли, листья и корни *Urtibadioica* и *U. urens, Arctium lappa, Gentiana lutea, Hypericum perforatum* экстрагируют водой при 75—95° приблизительно 90—140 мин. Из экстракта приготовляют мазь, применяя в качестве основы жир говяжьего костного мозга. Соотношение растительного сырья, воды и жира 1—6 : 1 : 0,4. Н. Л.

20653 П. Средство для ухода за волосами. Гриньон (Produits de traitements capillaires. Grignon E. R.). Франц. пат. 1072866, 16.09.54 [Inds parfum., 1955, **10**, № 6, 250 (франц.)]

Патентуется средство для завивки волос, содержащее смесь завивающего (напр., тиолактат или тиогликолят аммония) и смачивающего в-в (смесь C_2H_5OH и сульфолауринового спирта). Это средство позволяет обрабатывать волосы без предварительной промывки их для удаления естественных жирных в-в. Е. К.

20654 П. Дезодорирующие средства. Мидлтон (Deodorising agents. Middleton A. W.). Англ. пат. 699752, 18.11.53 [Soap, Perfum. and Cosmetics, 1954, **27**, № 1, 61 (англ.)]

Улучшенное дезодорирующее средство, препятствующее возникновению нежелательного запаха, содержит хлорофилл и нелетучее бактерицидное в-во или фунгицид, в растворенном или суспендированном в жидкой среде состоянии. Э. С.

См. также: 19210, 19351; 6654Бх, 6655Бх.

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

20655. Стандарт NF T 40—001. Делатр (Présentation de la norme NF T40—001. Delattre R.). Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 4, 302—305 (франц.)

Стандарт на «общую терминологию» по эластомерам. М. М.

20656. Десятичная классификация в промышленности высокомолекулярных материалов. Резиновая промышленность, промышленность пластмасс. Шухман (Dezimalklassifikation der Industrie der makromolekularen Stoffe. Kautschukindustrie, Kunststoffindustrie. Schuchmann Martin), Kunststoffe, 1955, **45**, № 6, 229—230 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 8071.

20657. Каучук. Определение сухого вещества латекса (Kautschuk. Bestimmung des Totalfestkörpergehaltes von Latex. FK 20—Kautschuk SVMT, TK 21 — UK Kautschuk VSM. 2. Entwurf), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1954, **20**, № 8, 270 (нем.)

Стандарт на определение содержания сухого в-ва конц. или консервированного натурального латекса. Навеска латекса выпаривается до постоянного веса. Л. М.

20658. Каучук. Определение содержания сухого каучука в латексе (Kautschuk. Bestimmung des Trockenkautschuckgehaltes von Latex. FK 20 — Kautschuk SVMT. TK 21 — UK Kautschuk VSM. 2 Entwurf), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1954, **20**, № 8, 271 (нем.)

Стандарт на определение сухого каучука в конц. или консервированном натуральном латексе. Навеску латекса коагулируют уксусной к-той. Л. М.

20659. Исследование получения натурального каучука с более однородной вулканизацией путем бактериальной обработки латекса. Клёйвер, Хаувинк (Etude sur la preparation d'un caoutchouc naturel à vulcanisation plus uniforme, par un traitement bactérien du latex. Kluyver A. J., Houwink E. H.), Rev. gen. caoutchouc, 1954, **31**, № 9, 717—723, 730 (франц.; резюме англ.)

Изучалось действие бактерий *Pseudomonas, Mycobacterium* и *Protaminobacter*, разлагающих естественные ускорители вулканизации холин (I) и коламин (моноэтаноламин) (II) в латексе. Изделия из латекса, обработанного таким образом, вулканизовались 1—8 час. при 85°. Скорость вулканизации определялась по набуханию в бензине и по Т-50. В латексе, освобожденном от аммиака, бактерии разлагают I и II через 3 часа при 30°. Скорость вулканизации каучука из этого латекса значительно снижается. Хроматографич. исследование показало, что замедление вулканизации происходит не только за счет устранения I и II, но возможно вследствие образования ингибиторов вулканизации в культурах бактерий. М. М.

20660. «Руласель» — новый вид хлоркаучука. Нейвелд, Полдерварт (Le rulacel. Un nouveau caoutchouc chloré. Nijveld H.-A.-W., Poldervaart J.-L.), Chim. peintures, 1954, **17**, № 3, 87—90 (франц.)

См. РЖХим, 1955, 56694.

20661. Доказательство наличия замедлителя реакции гидрохлорирования в частицах латекса натурального каучука. Гордон, Тейлор (Evidence for a hydrochlorination retarder within natural rubber latex particles. Gordon Manfred, Taylor James S.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 2, 62—64 (англ.)

Гидрохлорированию (ГХ) (методику см. РЖХим, 1955, 20955), при различных постоянных т-ре и давлении HCl-газа, подвергались натуральный латекс (I), синтетич. полиизопреновый латекс и I, отстаивавшийся в присутствии 10% HCl. Р-ция ГХ, протекающая для всех латексов в первый момент мгновенно, затем в течение некоторого времени развивается с различной скоростью, меньшей в I и имеет нулевой порядок. Скорость ГХ I в период замедления составляет ~0,3 скорости ГХ полиизопренового латекса. В дальнейшем имеет

место выравнивание скоростей, наступающее после того, как прореагирует 27% изопентеновых групп. Независимо от т-ры и давления, замедлитель дезактивирует постоянное число пар ионов H^+ и Cl^-, что свидетельствует о цепном механизме р-ции. При удалении замедлителя отстаиванием I в присутствии 10% HCl, замедления не наблюдается и р-ция протекает так же, как в синтетич. латексе. Предполагается, что наличие в частицах I следов в-ва, вероятно, основного характера, замедляющего р-цию ГХ, может влиять на скорость вулканизации I. И. Х.

20662. **Деструкция высокополимеров. Реакции расщепления при окислении GR-S в растворе. II часть. Теория и кинетическое исследование.** Кортиль-Лако (Dégradation des hauts polymères. Réactions de scissions au cours de l'oxydation du GR-S en solution. II.— Partie théorique et étude cinétique. Cortyl-Lacau J., m-me), Rev. gén. caoutchouc, 1954, **31**, № 6, 473—478 (франц.)

Механизм р-ций деструкции при окислении GR-S в р-ре рассматривается в основном как ряд бимолекулярных р-ций. Вначале, под действием кислорода по месту двойных связей образуется перекисный бирадикал $R-CH=CH-R' \rightarrow R\cdot CH(O\dot{O})-\dot{C}H-R'$, который, в свою очередь, присоединяет молекулу кислорода и переходит в биперекисный бирадикал $\dot{R}CH(O\dot{O})-CH(OO)-R'$. Этот радикал очень активен и является единственной причиной р-ций насыщения и деструкции, вызываемых его воздействием на другие двойные связи. Определение энергий активации и порядка р-ций деструкции, насыщения и образования перекисей подтверждают существование этого механизма, который может иметь место наряду с другими. Часть I РЖХим, 1955, 53504. М. М.

20663. **Новое в развитии силиконовых каучуков.** Каупии (New developments in silicones. Kaupp i T. A.), Mach. Desing, 1954, **26**, № 9, 177—189 (англ.)

Обзор свойств и применения силиконовых каучуков, пен, слоистых материалов, смазок, масел и клеев. А. Л.

20664. **Приготовление смесей силиконовых каучуков.** Серве (Compounding silicone rubber. Servais P. C.), Rubber Age, 1955, **76**, № 6, 879—881 (англ.)

Описаны свойства силиконового каучука (I) и пути их улучшения. Понижение т-ры хрупкости с сохранением высокой теплостойкости достигается введением в цепь полимера фенильных групп. Полученные I эластичны в пределах от — 100 до 270°. Длительное действие O_3, воздуха и электрич. разряда вызывает незначительное изменение I, способствуя образованию модифицированного диметилсилоксанового полимера. I практически не набухает в низкомолекулярных кислородсодержащих р-рителях и пригоден для использования в соприкосновении с алифатич. маслами вплоть до 194°. В ароматич. маслах при этой т-ре степень набухания достигает ~ 50%. В качестве наполнителей применяется TiO_2, ZnO, $CaCO_3$, окись железа и SiO_2. Наилучшими усиливающими свойствами (при вулканизации перекисями) обладает чистый высокодисперсный кремнезем (25—50 ч.) марок: Santocel CS, Aerosil, Du Pont Fine Silica и Hi-Sil 303. В зависимости от наполнителя теплостойкость колеблется в пределах 166—270°. Абсорбция влаги и электрич. стойкость зависят от чистоты наполнителя. Окись железа улучшает теплостойкость. Окиси кадмия и ртути понижают остаточное сжатие с 60—100% до 15—25% при 166°. Для окраски смесей применяют окрашенные окислы Ni, Cr, Fe, Cd, Ti. I вулканизуется в присутствии органич. перекисей (перекисей бензоила и дихлорбензоила и пербензоата третичного бутила) за 5—10 мин. при 127—166°. Вулканизуемая смесь не должна содержать реакционноспособных материалов (сажи, органич. каучуков и т. п.). Смеси I готовятся в смесителях или на обычных вальцах. Смесь обволакивает валок, вращающийся быстрее, и срезать ее рекомендуется ножом с найлоновым лезвием. Начата выработка в промышленном масштабе нового I — Dow Corning 410 Gum (II), содержащего винильные группы и способного вулканизоваться с S. Резина, приготовленная из II с SiO_2, имеет сопротивление разрыва 57 *кГ/см*² и удлинение 325%. II устойчив при т-ре > 220°. Т-ра хрупкости — 44°. II может быть усилен сажей, смешивается и совместно вулканизуется с органич. каучуками (НК, нитрильным, GR-S, бутилкаучуком и др.). Он придает им устойчивость к электрич. разряду, O_3, атмосферному старению, придает также теплостойкость и понижает прочность, удлинение и эластичность. При вулканизации смесей II с органич. каучуками рекомендуется применять выделяющие S вулканизующие агенты, подходящие сорта сажи; кол-во вводимой ZnO не должно превышать 3 ч. В противном случае II будет только инертным разбавителем. И. Х.

20665. **Температуры застеклования и текучести натуральных каучуков различного молекулярного веса.** Тагер А., Иовлева М., Кантор Т., Мужева Л.. Ж. прикл. химии, 1954, **27**, № 11 1227—1230

Снимались термомеханич. кривые смокед-шита и каучука кок-сагыза, пластицировавшихся различное время на лабор. вальцах и очищавшихся затем осаждением из р-ров. Мол. вес определялся по характеристич. вязкости [η] бзл. р-ров. Т-ра стеклования указанных каучуков не зависит от их мол. веса, т-ра текучести (T_m) с уменьшением мол. веса резко снижается. Исходный непластицированный каучук кок-сагыза имеет [η] большую, чем непластицированный смокед-шит, а его T_m значительно ниже (соответственно 90 и 140°). Это свидетельствует о различной молекулярной структуре сравниваемых каучуков. М. Р.

20666. **Механизм уплотнения и расчет резиновых прокладок при работе с газообразными средами.** Бартенев Г. М., Перегудова Л. Е., Тр. Н.-и. ин-та резин. пром-сти, 1955, № 2, 56—74

На испытательной установке изучались уплотняющие свойства резиновых прокладок в зависимости от степени сжатия, формы и размеров, т-ры и рецептурно-технологич. факторов. Зависимость скорости натекания (*C см³/час*) от деформации сжатия прокладки (ε) характеризовалась наличием двух областей, различающихся как значениями *C*, так и зависимостью *C* от ε. В области малых ε натекание идет главным образом через место контакта, в то время как при больших оно связано только с диффузией газа через прокладочную резину. Переходная область лежит в интервале сжатий 10—20%, тогда как при эксплуатации прокладок применяются обычно более высокие степени сжатия, и, следовательно, уплотнительные свойства прокладок определяются объемными свойствами резины, а не качеством и состоянием ее поверхности. Для расчета диффузионного натекания газа, не взаимодействующего химически с резиной через прокладку, теоретически выведено и экспериментально проверено соотношение: $C = 2\pi R d_0 P (1-\varepsilon)^n \Delta p / b_0$, где P — газопроницаемость резины, R — средний радиус прокладки, d_0 и b_0 — толщина и ширина прокладки. Повышение степени вулканизации резины (до 7% связанной S) снижает *C* для резины из НК в 3 раза и для резины из СКС-30 в 4,5 раза. Повышение содержания наполнителя также снижает *C*. Увеличение жесткости резины сужает область контактного натекания. М. Р.

20667. Некоторые особенности резины как конструкционного материала. Горелик Б. М., Тр. Н.-и. ин-та резин. пром-сти, 1955, № 2, 3—13

На основе общих данных о физ. свойствах резины делаются некоторые выводы по ее использованию в конструкциях. При конструировании резиновых деталей, работающих в динамич. режиме, рекомендуется пользоваться соотношением $\sigma = E_{\text{дин}} \cdot \varepsilon$ (σ — истинное напряжение, ε — деформация, $E_{\text{дин}}$ — динамич. модуль) и учитывать, что $E_{\text{дин}} > E_{\text{статич}}$. Жесткость на сжатие (торцевое) резиновых цилиндрич. конструкций зависит от формы тем больше, чем больше площадь поперечного сечения и меньше высота. Высокую эластичность резины можно использовать лишь в тех случаях, когда не имеет места деформация объемного сжатия (при сжатии резины в одном направлении, должна быть предоставлена возможность свободного растяжения в других). Упругий модуль резины существенно зависит от т-ры (от 10^4 *кГ/см*^{2} в застеклованном состоянии до 20 *кГ/см*^{2} в высокоэластич состоянии). Поскольку модуль растяжения резины (E) больше модуля сдвига (G) ($E = 3G$), рекомендуется строить «мягкие» конструкции так, чтобы резина работала на сдвиг. При этом, однако, прочность конструкции будет определяться главным образом качеством крепления резины к металлу. Так как коэфф. теплового расширения резины в 10—20 раз выше, чем у стали, при охлаждении резино-металлич. конструкций после вулканизации следует предусмотреть снятие напряжений на границе резина—металл. М. Р.

20668. К изучению нитевидной структуры каучука. Рахнер (Beitrag zur Kenntnis der Fadenstruktur des Kautschuks Rachner M.), Kautschuk und Gummi, 1955, **8**, № 7, WT176—WT184 (нем.)

На основании электронномикроскопич. исследований, дополненных стереомикрофотографиями, установлено, что каучук состоит из больших нитевидных агрегатов молекул, которые в свою очередь состоят из меньших, также нитевидных агрегатов. В необработанном НК нитевидные агрегаты свернуты в клубки, которые вытягиваются в нити при первом растяжении. Явление крепирования можно объяснить свертыванием в клубок больших нитеобразных агрегатов. М. М.

20669. По поводу статьи Чурган и Шойом «Изменение веса резины в растворителях». Сёр, Фридьеш (Hozzászólás Csurgay Klára és Sólyom Barna Zoltán «A gumi súlyváltozása oldószerekben» cimü dolgozatához. Ször Péter, Frigyes Éva), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 4, 125—126 (венг.)

Установленная авторами (РЖХим, 1955, 47457) линейная зависимость поглощенного в единицу времени кол-ва р-рителя от величины поверхности верна лишь тогда, когда токи р-рителя, диффундирующие к каучуку с разных сторон, не взаимодействуют друг с другом. Г. Ю.

20670. Ответ на заметку Сёр и Фридьеш. Шойом (Válasz Ször Péter és B. Frigyes Éva hozzászólására. Sólyom Barna Zoltan), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 4, 126 (венг.)

Вопрос, затронутый аторами (см. предыдущий реф.), в работе (РЖХим, 1955, 47457) не ставился, так как ее целью было показать неправильность стандартных требований к резине, исходящих из определения набухания единицы веса материала за определенное время. Г. Ю.

20671. О каучуке и его растворах. Сойнинен (Kumista ja kumin liuòksista. Soininen Antti), Suomen kem., 1954, A27, № 4, 115—124 (фин.; резюме англ.)

Небольшие кол-ва пиперидина сильно уменьшают вязкость р-ров НК вследствие разрыва ассоциационных связей между кислородсодержащими группами, присутствующими, по мнению автора, в молекулах каучука (карбоксильные, кетонные, гидроксильные). Спирты, слабые к-ты и щелочи разрывают связи только между карбоксильными и кетонными группами. М. Т.

20672. Румынская сажа. Фальгьер (Le carbon black roumain. Falguieres H.), Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 4, 320—321 (франц.)

Рассматриваются сажи — канальная (марки карбомет) и печные (марки Фюрналь R - 300 и R-250). Последние незначительно отличаются друг от друга содержанием летучих и адсорбцией иода. Их испытание в резиновых стандартных смесях на НК по британским нормам и на СКБ-50 по нормам СССР показало высокое качество, и резины с этими сажами рекомендуются для шин, резиновой обуви, кабелей и различных технич. изделий. М. М.

20673. Сравнение высокодисперсных кремнеземных наполнителей (Хай-Сил 101, 202 и 233). Вулф, Стьюбер (Comparison of fine particle size silica pigments (Hi—Sils 101, 202 and 233. Wolf Ralph F., Stueber Curtis C.), Rubber Age, 1955, **77**, № 3, 399—404 (англ.)

Хай-Сил 233 — гидратированная двуокись кремния с величиной частиц 0,022 μ. У Хай-Сил 202 размер частиц такой же (равный размеру частиц сажи НРС и меньше, чем у сажи ЕРС). Уд. вес обоих марок 1,95, рН у Хай-Сил 233 несколько меньше, чем у Хай-Сил 202 (соответственно, 7,3 и 7,5), содержание SiO_2 выше Хай-Сил 233 получен при изменении некоторых стадий произ-ва Хай-Сил 202, что привело к улучшению его свойств и удешевлению. Приведена таблица физ. свойств для Хай-Сил 101, 202, 233 и их состава. Изучалось поведение этих наполнителей в смесях на НК, GR-S1000 и 1500, неопрене GN, бутилкаучуке GR-115, нитрильном каучуке хайкар 1002, при наполнении 30 об. %, а также в смесях, типа подошвенных, с 80 вес. ч. наполнителя на НК и на смеси GR-S и НК (90 и 10) с добавлением высокостирольных смол (35 вес. ч.). В аналогичных смесях Хай-Сил 233 сравнивался с твердым каолином (Hard Clay) и алюмосиликатом натрия. Введение Хай-Сил 233 обеспечивает наиболее высокую твердость и сопротивление истиранию, многократному изгибу и старению (24 часа при 70°). В резинах из НК и нитрильного каучука Хай-Сил 202 и Хай-Сил 233 дают более низкие модули, чем Хай-Сил 101. М. М.

20674. Вулканизация бутадиенстирольного каучука в присутствии сульфенамидных ускорителей. Догадкин Б. А., Фельдштейн М. М., Певзнер Д. М., Ж. приклад. химии, 1955, **28**, № 5, 533—542; В сб.: Вулканизация резин. Л. Госхимиздат, 1954, 7—19, 228—230

Бензотиазолсульфендиэтиламид (сульфенамид БТ) (I) оказывает самостоятельное вулканизующее действие на стирольный каучук вследствие непосредственного хим. взаимодействия ускорителя с каучуком. Кинетич. кривая присоединения серы и изменения равновесного модуля в присутствии I имеет S-образный вид с отчетливо выраженным индукционным периодом вулканизации, величина которого возрастает с уменьшением т-ры вулканизации. Структурирующее действие I обусловлено свободными радикалами, образующимися при его термич. распаде. I обеспечивает в резинах из бутадиенстирольного каучука высокие технич. свойства: пониженное теплообразование, повышенную выносливость при многократных деформациях, высокую прочность связи в многослойных изделиях. Последнее обусловлено увеличением времени пребывания каучука в вязкотекучем состоянии и образованием более прочных С—С связей. З. Т.

20675. Идентифицирование ускорителей вулканизации посредством хроматографии на бумаге. Зейп (Papierchromatographische Identifizierung der Vulkanisations-Beschleuniger. Zijp J. W. H.), Kautschuk und Gummi, 1955, 8, № 6, WT 160—WT 162 (нем.)

Экстракцией ацетоном из резины извлекают мягчители, свободную S, ускорители (У), противостарители и т. п. При обработке разб. аммиачным р-ром отделяются У—2-меркаптобензотиазол и 2-меркаптобензимидазол, а также стеариновая к-та. Другой способ освобождения от парафинов и S — обработка разб. HCl. Обработанный экстракт содержит гуанидины (в виде гидрохлоридов), вторичные амины (из дитиокарбаматов или тиурамдисульфидов) или продукты распада этих У. Затем капли р-ра У в соответствующем р-рителе микропипеткой наносятся на хроматографич. бумагу и, при помощи подходящей подвижной фазы, образуется хроматограмма. Пятна У после сушки бумаги проявляются цветными р-циями. У одной хим. группы, дающие одинаковые цветные р-ции, идентифицируются по измерению величин R_f (отношение пути, отложенного одним в-вом, ко всему пути движения жидкости). Приводятся условия и значения R_f для определения У типа гуанидинов, дитиокарбаматов, меркаптозамещ. гетероциклич. соединений и производных тиомочевины. М. М.

20676. Усадка при формовой вулканизации. Джув, Битти (The shrinkage of mold cured elastomer compositions. Juve A. E., Beatty J. R.), Rubber World, 1954, **131**, № 1, 62—68 (англ).

Рассмотрены факторы, влияющие на усадку резиновых изделий после вулканизации: сжатие вследствие охлаждения (основная причина усадки), изменение объема вследствие вулканизации (не играет существенной роли в обычных мягких резинах при содержании $S \leqslant 3\%$), каландровый эффект, соприкосновение с металлич. поверхностями в случае резинометаллич. изделий. Усадка изучалась по изменению линейных размеров модельных образцов в виде пластин. Для всех исследованных типов каучуков — НК, GR-S, Хайкар 1002 и 1001 (нитрильный каучук), неопрены GN, W и FR, бутилкаучук — мягчители увеличивают усадку пропорционально объему, каолин заметно снижает усадку, ZnO, мел и сажи уменьшают усадку незначительно. Тип ускорителя влияния не оказывает. Предложена ф-ла для вычисления усадки (S), исходя из рецептуры смеси. $S = \Delta T\,(C_1 - C_2)\cdot R$, где ΔT — разность т-р вулканизации и комнатной, C_1 и C_2 — коэфф. термич. расширения ненаполненной смеси и материала формы, R — объемная доля каучука, серы и органич. в-в в смеси. З. Т.

20677. Растрескивание. Дюваль (Le croquage. Duval Jean), Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 4, 318—319 (франц.), 360 (итал.)

Для предотвращения растрескивания изделий при вулканизации в формах рекомендуется избегать применения влажных ингредиентов, смесей с повышенным коэфф. теплового расширения, высоких т-р, избытка смеси при заполнении, открывания форм до полного охлаждения. Предлагается видоизменение прессформ, допускающее расширение смеси в момент раскрытия формы при сохранении гладкой наружной поверхности. М. М.

20678. Гидравлическая характеристика всасывающих рукавов. Позин А. А., Лепетов В. А., Тр. Н.-и. ин-та резин. пром-сти, 1955, № 2, 75—102

Всасывающие рукава (ВР) с открытой и закрытой спиралью исследовались с целью определения потерь напора (H) и коэфф. сопротивления (λ) в широком диапазоне (10^2 — 10^5) Re. Были испытаны серийные и опытные ВР, отличающиеся конструкцией и размером. Описана установка для определения H. У ВР с открытой спиралью H в 2—3 раза выше, чем с закрытой. В связи с возможными колебаниями размеров ВР и их зависимостью от давления, а также из-за неопределенности внутреннего диаметра ВР с закрытой спиралью расчетное значение внутреннего диаметра (D_p) определялось объемным методом при давлении до 3 *кГ/см²*. При этом прирост диаметра у ВР с открытой спиралью достигает 4,6%, а с закрытой 6,3%. Результаты, полученные при испытании ВР, представлены в виде графиков зависимости $\lg\lambda$ от $\lg \mathrm{Re}$. Подсчеты производились по ф-лам: $H = \lambda L / D_p \cdot v_{\text{ср}}^2 / 2g$ и $\mathrm{Re} = v_{\text{ср}} D_p / \vartheta$, где L — длина рукава, $v_{\text{ср}}$ — средняя скорость движения воды в рукаве, g — ускорение силы тяжести, ϑ — кинематич. коэфф. вязкости. В условиях эксплуатации ВР, как правило, работают при $v_{\text{ср}}$, соответствующих области квадратичной зависимости потерь напора от расхода (турбулентный режим). Для практич. расчетов λ у ВР с открытой спиралью рекомендована приближенная формула $\lambda = 0{,}169 / [1{,}8 \lg (D_p / K)]^2 \cdot D_p / t$, где K — глубина волнообразной впадины на внутренней поверхности ВР (в месте расположения спирали) и t — шаг проволочной спирали. Для ориентировочных расчетов ВР с открытой спиралью диаметром до 65 *мм* рекомендуется упрощенная эмпирич. ф-ла: $\lambda = 0{,}55\,K/t$. Работа содержит ряд практич. рекомендаций по конструкции и эксплуатации ВР. М. Р.

20679. Влияние повышенной гигроскопичности вискозного корда на свойства автомобильных покрышек. Узина Р. В., Ионова Т. В., Васильева С. А., Хим. пром-сть, 1955, № 1, 34—39

Исследовались сорбция и десорбция влаги пропитанным вискозным и хлопковым кордом (К) и влияние кол-ва влаги, сорбированной волокном, на прочность связи его с резиной, изготовленной из СК и на свойства автопокрышек. Пропитка вискозного К почти не изменяет кол-ва влаги, сорбируемой волокном. С увеличением содержания влаги в волокне прочность связи пропитанного К с резиной уменьшается, особенно резко снижается прочность связи при динамич. испытаниях и соответственно ухудшается качество автопокрышек (ходимость на станке). Для устранения сорбции влаги высушенным волокном необходимо хранить высушенный обрезиненный К в течение $\leqslant 5$ час. при относительной влажности воздуха 40% при 18—25°. В этих условиях волокно содержит $\leqslant 2$—3% влаги, что обеспечивает повышение прочности связи его с резиной и тем самым увеличение ходимости шин. З. Р.

20680. Упрощенные приборы для определения равновесных и статических модулей резины. Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С., Тр. Н.-и. ин-та резин. пром-сти, 1955, № 2, 35—47

Для определения равновесного модуля (E_∞) резины и испытаний на релаксацию и ползучесть предлагается вместо обладающего малой производительностью динамометра Поляньи использовать модульные рамки МР-1 и МР-2. МР-1 рассчитана на испытание образцов-полосок толщиной 1—2 *мм* и предназначена для определения E_∞ и статич. модуля (а также релаксации напряжения) при заданной деформации. МР-2 рассчитана на испытание образцов-полосок толщиной 0,1—0,5 *мм* и предназначена для определения тех же упругих характеристик, а также ползучести при заданной нагрузке. МР-1 рекомендуется также для изучения изменения E_∞ при тепловом старении, вулканизации и других процессах, протекающих во всем объеме образца. МР-2, кроме того, может быть использована для наблюдения за изменениями резины при поверхностных воздействиях (старение под действием света и других видов излучений, под действием агрессивных сред и т. п.). М. Р.

ХИМ

20681. Методика измерения высокоэластических модулей резины при растяжении и сжатии и некоторые практические результаты измерений. Вишницкая Л. А., Новиков В. И., Тр. Н.-и. ин-та резин. пром-сти, 1955, № 2, 27—34

Описаны методики измерения статич. модуля при растяжении (на упрощенном приборе типа Поляньи) и при сжатии (на пластометре типа БПМ-1) и стационарного динамич. модуля (на динамометрах типа Скотта, Шоппера или Поляньи). Показано практич. применение указанных величин. М. Р.

20682. Рост трещин и испытание на раздир натурального каучука и синтетических эластомеров. Кайзер (Rißwachstum und Rißprüfung bei Naturkautschuk und synthetischen Elastomeren. Kaiser Rudolf), Kautschuk und Gummi, 1955, 8, № 6, WT145—WT152 (нем.)

Предложен метод испытания эластомеров на раздир (Р), предусматривающий точную воспроизводимость надреза. Надрезанный образец подвергается многократному растяжению с частотой 4 *гц*, характер Р наблюдается через микроскоп. Наиболее быстрое разрушение замечается при Р, направленном перпендикулярно растяжению. Зависимость между длиной и глубиной трещины описывается кривой, положение которой зависит от величины напряжения, модуля эластичности и природы исследуемого материала. Наиболее характерным показателем является скорость Р, выражаемая в μ/мин. Необходимо установление зависимости между скоростью Р и другими показателями эластомеров. Эксперименты проводились при $\sim 20°$, но т-ра воздуха непосредственно около образца, при испытании была, очевидно, выше. Т-ра внутри образца повышается с увеличением его толщины и растяжения. Р образца характеризуется также кривой: длина Р — скорость Р при различных максим. растяжениях. Метод достаточно чувствителен, так как: 1) отличаются кривые для различных материалов; 2) характер надрыва и скорость разрушения зависит от природы наполнителей. Получение точных данных и установление других зависимостей явится предметом последующих исследований. М. М.

20683. Прибор для длительных динамических испытаний шинного корда. Вегенер (Prüfgerät für dynamische Dauneruntersuchungen an Reifen-Cord. Wegener Walther), Kautschuk und Gummi, 1954, 7, № 9, WT196—WT199 (нем.)

Прибор для длительных динамич. испытаний корда основан на периодич. повторяемости постоянной максим. нагрузки. Возможно одновременное наложение переменного груза. С большим приближением прибор воспроизводит зависимости, имеющие место в движущейся автомобильной шине. Описано устройство прибора и результаты испытаний. М. Л.

20684. Камера для испытания каучука при температурах до —70°.—(Rubber processing. Test chamber in synthetic rubber plant's laboratory checks products at temperatures down to —95 F.—), Air Condit. and Refrig. News, 1954, Ser. 1320, 72, № 10, 18—19 (англ.)

20685 П. Клей из дисперсии битума с каучуком. Ланкау, Ликс, Марино (Dispersions of bitumen and rubber for use as adhesives. Lankau Charles A., Leeks Robert E., Marino Clement L.) [Patent and Licensing Corp.]. Канад. пат. 504161, 6. 07. 54

Клей состоит из водн. дисперсии 1 ч. СК и 1—9 ч. битума (напр., асфальта) с pH 9—14; т. пл. битума 18—71°, пенетрация 30—200; он получается путем тесного смешения (напр., в коллоидной мельнице) струи дисперсии СК (конц-ия 18—55%, pH 10,5—14) со струей жидкого битума. Дисперсия СК получается полимеризацией в водн. среде в присутствии мыла бутадиена со стиролом или акрилнитрилом, хлоропрена или органич. сульфидов. В нее вводятся небольшие, но эффективные кол-ва диспергатора, совместимого с мылом, и загустителя так, что вязкость клея составляет 100—150 000 *спуаз*. М. Л.

20686 П. Аппарат и способ получения латексной пены (Apparatus and methods for producing latex foam) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 699655, 11.11.53 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 2, 52 (англ.)]

Аппарат состоит из замкнутого сосуда, соединенного с вращающимся распределителем, и устройств для подачи в сосуд вспенивающей жидкости, впуска газа (воздуха или лучше N_2) во вспенивающую жидкость в сосуде и подачи латекса в распределитель, а также приспособления для вращения распределителя для смешения латекса, натурального или синтетич., со вспенивающей жидкостью. М. Л.

20687 П. Способ и установка для приготовления вспененных водных дисперсий каучука, содержащих добавки. Мерфи, Грин, Тейлор, Мадж, Паундер (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Zusatzstoffe enthaltenden verschäumten wäßrigen Kautschukdispersionen. Murphy E. A., Green Wylde, Taylor S. D., Madge E. W., Pounder D. W.) [International Latex Processes Ltd]. Пат. ФРГ 908413, 5.04.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 39, 8918 (нем.)]

Латекс, вспененный введением газа, непрерывно поступает из сосуда для вспенивания через водослив в помещающийся рядом сосуд, где перемешивается с непрерывно добавляемыми водн. дисперсиями ингредиентов. М. Л.

20688 П. Способ и аппарат для изготовления губчатой резины. Талалай (Procédé et appareil pour la fabrication de caoutchouc spongieux. Talalay A.). Франц. пат. 1070573, 29.07.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, 32, № 4, 383 (франц.)]

В форме, содержащей латексную пену, циркулирует охлаждающая жидкость с т-рой ниже т-ры замораживания пены. В замерзшую пену вводят газ (напр., CO_2), после чего в форму пускают жидкость с т-рой выше т-ры замораживания латекса, но ниже т-ры вулканизации. Используемые жидкости — водн. р-р этиленгликоля или безводн. бутилкарбитол (монобутиловый эфир диэтиленгликоля). М. М.

20689 П. Способ изготовления губчатой резины (Method of making sponge rubber) [Commonwealth Engineering Co.]. Англ. пат. 697142, 16.09.53 [India-Rubber J., 1953, 125, № 23, 73 (англ.)]

К латексу прибавляют р-р силиката Na и вводят закись азота. М. Л.

20690 П. Способ производства губчатых резиновых изделий. Педрокки (Procédé de fabrication d'articles en caoutchouc spongieux. Pedrocchi Giovani B.) [Pirelli-Sapsa (Société per acioni)]. Франц. пат. 1039522, 7.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 35, 7997 (нем.)]

Латексную смесь взбивают в пену, которой заполняют форму, внутренняя поверхность последней полностью или частично выложена тканью или снабжена отверстиями, закрытыми снаружи. Воздух, оставшийся на ткани или в отверстиях, расширяется при вулканизации и делает пористой сплошную пленку на поверхности латексной пены. М. Л.

20691 П. Непромокаемая ткань, материал для ее покрытия и способ изготовления. Хиршбергер (Tissu imperméabilisé et produit d'imperméabilisation ainsi que son procédé de fabrication. Hirschberger P.) [Palladium]. Франц. пат. 1052401,

25.01.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1954, **31**, № 8, 681 (франц.)]

Непромокаемая ткань, в частности для летней и спортивной обуви, покрывается тонким вулканизованным слоем зернистого материала на основе каучука. Размеры зерен таковы, что в промежутки между ними проходит воздух, но не проходит вода. Водн. пасту на основе гуттаперчи и натурального или синтетич. латекса взбивают в пену при продувании воздуха. Пену коагулируют, сушат, протирают между двумя медленно вращающимися дисками и получают зернистый продукт, состоящий из мелких сферич. частиц с диам. ~0,1—0,15 *мм*. По прибавлении воды получают клеящую и вулканизующуюся пасту, которой и покрывают ткань. М. Л.

20692 П. Способ ускорения деполимеризации невулканизованного каучука (Procédé pour accélérer la dépolymérisation du caoutchouc non vulcanisé) [Dunlop Rubber Co, Ztd. Soc. An. des Pneumatiques Dunlop]. Франц. пат. 1050370, 7.01.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1954, **31**, № 8, 671 (франц.)]

Для ускорения размягчения каучука при обработке его дисперсии пер-соединениями в присутствии промотора деполимеризации, содержащего S (напр., меркаптобензимидазола, гидроперекиси третичного бутила), через дисперсию каучука продувают O_2 или смесь воздуха с O_2. Процесс особенно пригоден для приготовления каучука в виде мягкой пасты или вязкой жидкости, применяемых для склеивания, герметизации или для произ-ва литых изделий. М. Л.

20693 П. Способ последующей обработки продуктов эмульсионной полимеризации. Граулих, Беккер (Verfahren zur Nachbehandlung von Emulsionspolymerisaten. Graulich Wilhelm, Becker Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 898672, 3.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 38, 8683 (нем.)]

К эмульсии полимера или сополимера бутадиена прибавляют такие меркаптаны, которые не оказывают ускоряющего действия. М. Л.

20694 П. Неопреновые покрытия (Neoprene coating compositions) [Wingfoot Corp.]. Австрал. пат. 158062, 19.08.54

Покрытие, стойкое к эрозии при воздушной вулканизации, изготовляется из смеси неопрена с наполнителями, имеющими малые электрич. потери (сажа, окиси металлов, $MgSiO_3$, $MgCO_3$, $CaCO_3$ или графит), и вулканизующим агентом, который обеспечивает возможность воздушной вулканизации. Ю. Д.

20695 П. Клеи для сополимеров изоолефинов и полиолефинов (Isoolefin-polyolefin interpolymer adhesive compositions) [Goodrich Co., B. F.]. Англ. пат. 714542, 1.09.54 [India-Rubber J., 1954, **127**, № 18, 31 (англ.)]

Для приклейки сополимеров типа бутилкаучука к НК, СК, металлам и другим материалам применяют дисперсии бромпроизводных этих сополимеров. Пример: 100 в. ч. бутилкаучука и 40 в. ч. сажи диспергируют в *н*-гептане до получения 10%-ного р-ра. Прибавляют р-р Br в CCl_4 до содержания Br ~9% на углеводород каучука. Ю. Д.

20696 П. Вулканизованные сульфохлорированные сополимеры диолефинов. Стрейн (Cured chlorosulfonated interpolymers of the diolefins. Strain Daniel E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 502924, 25.05.54

См. РЖХим, 1955, 1270.

20697 П. Пластификаторы и эластификаторы. Виземан, Беккер (Plastikatoren und Elastikatoren. Wiesemann Wolfgang, Becker Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 899255, 10.12.53 [Chem. Zbl., **1954**, **125**, № 38, 8683 (нем.)]

В резиновые смеси добавляют простые тиоэфиры, у которых по крайней мере одна из групп, связанных с S, представляет собой аралкильную группу. М. Л.

20698 П. Изготовление кремнеземного материала (Manufacture of siliceous material) [Dow Corning Ltd]. Англ. пат. 710553, 16.06.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 10, 462 (англ.)]

Высокодисперсные кремнеземы, пригодные для усиления каучуков, получают путем р-ции смеси $SiCl_4$ и трихлор-, алкилхлор,- или алкоксисилана с водяным паром при т-ре ⩾300°. Содержание в смеси $SiCl_4$ должно быть ⩾25% и на две гидролизующихся хлор- или алкоксигруппы должно приходиться ⩾1 молекулы H_2O. Получается гидрофобный кремнезем с размером частиц ~0,7μ. Ф. К.

20699 П. Смешение эластомеров (Compounding elastomers.) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 714121, 25.08.54 [India-Rubber J., 1954, **127**, № 17, 26 (англ.)]

Усиливающие свойства кремнеземных и силикатных наполнителей каучука улучшаются в результате введения продукта р-ции определенных алифатич. многоатомных спиртов (напр., различных гликолей) и определенных органогалоидсиланов с наполнителем и эластомером. М. Л.

20700 П. Способ получения наполнителей для каучука. Цербе, Швейцер (Verfahren zum Füllen und Strecken von Kautschukmischungen. Zerbe Carl, Schweitzer Otto) [Deutsche Shell A.-G. und Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 899412, 29.10.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 3, 121 (англ.)]

В качестве наполнителей применяют естественные углеводороды или их фракции, легко осмоляющиеся под действием конц. H_2SO_4 и хорошо в ней растворимые (или растворяющиеся без окисления) и состоящие преимущественно из мало летучих высокомолекулярных ароматич. ненасыщ. углеводородов. М. Л.

20701 П. Резиновые смеси и способ их приготовления. Лейдон (Rubber compositions and method of making same. Leydon Arthur J.) [Dewey and Almy Chemical Co.]. Канад. пат. 505147, 17.08.54

Два полимера смешивают на вальцах, а затем подвергают механич. обработке в присутствии органич. жидкости до тех пор, пока нерастворимый каучук (напр., полихлоропрен или бутадиенакрилнитрильный) не диспергируется в виде отдельных частиц в р-ре растворимого каучука (напр., бутадиенстирольного), служащего дисперсионной средой. Получается легко подвижная резиновая смесь, однородная, без комков, тонко зернистая, с частицами, не видимыми невооруженным глазом. М. Л.

20702 П. Способ получения изделий из синтетического каучука. Цербе, Швейцер (Verfahren zur Herstellung von Kunstkautschukprodukten. Zerbe Carl, Schweitzer Otto) [Deutsche Shell A.-G. und Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 898960, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 38, 8683 (нем.)]

К СК добавляют получаемые из минер. масел сырые нафтеновые к-ты, их дистиллаты или водонерастворимые соли, напр. Zn или Pb. При желании запах ослабляют обработкой формальдегидом, галоидом или окислами N_2. Кроме к-т, можно прибавлять к каучуку продукты селективной экстракции нефти. М. Л.

20703 П. Ингредиент резиновых смесей (Rubber compounding agent) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 158009, 19.08.54

Для изготовления легкоподвижных агломератов в виде шариков кислую водн. суспензию водонерастворимого ингредиента резиновой смеси перемешивают в присутствии воскообразного связующего в-ва, со-

XUM

держащего полярную группу, и прибавляют соответствующее небольшое кол-во водонерастворимого почти нейтр. органич. материала, пригодного для указанной цели; смесь нагревают до образования агломератов. М. Л.

20704 П. Резиновая смесь (Rubber compositions) [Wingfoot Corp.]. Австрал. пат. 160436, 20.01.55

Сыпучий порошок, проходящий через стандартное сито 60 меш, состоит из частиц невулканизованного каучука (10—50 вес. %), покрытых частицами инертного носителя (90—50 вес. %). Композиция применяется для изготовления асфальтовых покрытий. Ю. Д.

20705 П. Вулканизация резиновых смесей. Дохи, Акасака (Vulcanization of rubber mixtures. Dohi Iwao, Akasaka Kozo) [Showa Electric Cable and Switch Co.]. Япон. пат. 4632, 16.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 11105 (англ.)]

Невулканизованную резиновую смесь покрывают растянутой резиной и вулканизуют в электрич. ВЧ-поле под давлением, вызванным сокращением резины. М. Л.

20706 П. Машина для промазки тканей и придания им непроницаемости. Ким (Machine pour enduire et imperméabiliser les tissus. Kihm G. A.). Франц. пат. 1033551, 13.07.53 [Rev. gén. caoutchouc, 1954, **31**, № 2, 166 (франц.)]

Ткань, одну из сторон которой следует промазать, перемещается на машине вертикально снизу вверх. Пропитываемая сторона ткани составляет одну из стенок бака, в котором содержится пропитывающий состав. М. Л.

20707 П. Слой, препятствующий изменению окраски (Stain-resistant barrier) [Firestone Tire and Rubber Co]. Англ. пат. 713596, 11.08.54 [India-Rubber J., 1954, **127**, № 16, 31 (англ.)]

В качестве слоя, препятствующего изменению цвета светлоокрашенных изделий (в особенности боковин шин вследствие миграции пачкающих материалов из каркаса) применяются смеси 30—80% регенерата бутилкаучука и 70—20% НК, полихлоропрена, каучукоподобного сополимера бутадиена и акрилнитрила или сополимера диолефина с открытой цепью с сопряженными двойными связями со стиролом. Ф. К.

20708 П. Аппаратура и способ изготовления профилированной резины. Шове, Муссо (Procédé et appareillage pour la fabrication de profilés en caoutchouc. Chauvet R., Moussaud P.). Франц. пат. 1039755, 9.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 37, 8460—8461 (нем.)]

Для получения пористых профилированных резиновых шнуров смешивают по 15 *кг* двух смесей следующего состава (в вес. ч.): 1) смокед-шит 25, темный фактис 3, гидратированный силикат Al марки франтекс А 12, марки франтекс В 4, ZnO 1,2, урека (ускоритель — смесь дифенилгуанидина и меркаптодинитрофенила) 0,33, стеариновая к-та 0,36, вазелиновое масло 0,24, S 0,65, противостаритель МС 0,2 и литопон 36; 2) смокед-шит 12, темный фактис 5, стеариновая к-та 0,225, парафин 0,2, S 0,375, урека 0,15, противостаритель МС 0,15 и осажденный мел 8. К смеси прибавляют 0,5 ч. дистилл. керосина, 0,25 ч. вазелинового масла, 0,5 ч. утапора [смесь $NaHCO_3$, вазелинового масла и $(NH_4)_2CO_3$], 0,04 ч. меркаптобензотиазола и 0,25 ч. противостарителя МС. Смесь выпускают из шприц-машины через мундштук требуемого профиля, но меньшего размера. В случае несложного профиля резину вулканизуют в свободном состоянии, в противном случае в снабженных прорезью длинных гильзах, форма которых соответствует требуемому профилю. М. Л.

20709 П. Способ и установка для изготовления формовых изделий из каучука или пластмасс с замкнутыми наполненными газом ячейками с применением тепла и газа под высоким давлением. Пфлёймер (Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen von Formkörpern aus Kautschuk oder Kunststoffen mit geschlossenen, gasgefüllten Zellen, unter Anwendung von Hitze und hochgespanntem Gas. Pfleumer Herman) [Vorwerk und Sohn]. Пат. ФРГ 905670, 4.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 35, 7998 (нем.)]

Полупродукту дают возможность расширяться во все стороны в горячем состоянии вне автоклава, для чего быстрое открывание формы и освобождение горячего продукта осуществляется под действием внутреннего давления содержимого формы. М. Л.

20710 П. Детали для вытяжки текстильного волокна (Textile fibre drafting element) [Dayton Rubber Co.]. Англ. пат. 700576, 2.12.53 [Text. Manufacturer, 1954, **80**, № 958, 549 (англ.)]

Детали для вытяжки волокон покрываются слоем из вулканизованного синтетич. каучукоподобного материала, смешанного с диатомовой землей. Ф. К.

20711 П. Детали для вытяжки текстильного волокна и способ их изготовления. Тру (Textile fibre drafting element and method of making same. Treue R. C.) [Dayton Rubber Co.]. Англ. пат. 710765, 16.06.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 10, 451—452 (англ.)]

Покрытие вытяжных деталей имеет рабочую поверхность из синтетич., предпочтительно, бутадиенакрилнитрильного каучука, обработанного до или после вулканизации водн. р-ром H_2SO_4 (1—25%), содержащим бихроматный ион (0,01—0,5 *мол/л*). Ф. К.

20712 П. Способ получения прочного сцепления между каучуком, резиновыми смесями или каучукоподобными веществами и металлами или аналогичными материалами. Хайнбах, Хаушульц (Verfahren zur Herstellung fester Haftverbindungen zwischen Kautschuk (Kautschukmischungen) bzw. Kautschukähnlichen Substanzen und Metallen oder sonstigen Stoffen. Hainbach Otto, Hauschulz Bruno) [Continental Gummi-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 904823, 22.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 35, 7999 (нем.)]

На металл сначала наплавляется лакоподобная изоцианатная пленка, затем наносится второй изоцианатный слой и накладывается резиновая смесь. Вулканизация производится обычным способом. Ф. К.

20713 П. Новый материал для настила на паркет и аналогичные продукты, а также способ его изготовления (Nouveau produit pour couvre-parquets et articles analogues et son procédé de fabrication. [Ets Pennel et Flipo]. Франц. пат. 1045854, 1.12.53 [Rev. gén. caoutchouc, 1954, **31**, № 8, 680 (франц.)]

Резиновые плитки, листы или полосы для покрытия полов состоят из тканевой подкладки, на одной стороне которой нанесен сплошной резиновый слой, на другой — ячеистый. Ткань может состоять из стеклянных, металлич. или полиамидных нитей и настолько редка, что оба резиновых слоя склеиваются друг с другом. М. Л.

20714 П. Способ изготовления водонепроницаемой ткани для дождевиков. Ратгебер (Verfahren zur Herstellung eines wasserdichten Stoffes, insbesondere für Regenbekleidung. Rathgeber Peter) [Karl Rathgeber, Fabrik orthopädischer Fußmittel]. Пат. ФРГ 903741, 11.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 37, 8481 (нем.)]

Ткань покрывают тонкопористым слоем из каучука или пластмассы, содержащим гидрофильные добавки, напр. белок. Затем эти добавки гидрофобизируют. Можно также прибавить силиконовые масла. М. Л.

20715 П. Ворсовая ткань и способ ее производства. Хиршбергер (Tissu floqué et son procédé de

fabrication. Hirschberger Paul) [Palladium]. Франц. пат. 1052853, 28.01.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1954, **31**, № 8, 681 (франц.)]

Для получения ворсовой водонепроницаемой, но газопроницаемой ткани, являющейся имитацией бархата, кожи, замши и тому подобных материалов, короткие текстильные волокна набрасывают на подкладочную ткань, покрытую слоем резинового клея. Набрасывание волокон происходит под действием электростатич. поля, получаемого при напряжении ~150 *кв*; немедленно после нанесения волокон каучуковый слой сушат и вулканизуют. Происходящая при этом усадка каучука вызывает его сжатие вокруг волокон ворса. Эти последовательные операции составляют непрерывный процесс. М. Л.

20716 П. Ворсовые ткани (Pile fabrics) [British Celanese Ltd]. Англ. пат. 697739, 30.09.53 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1953, **69**, № 12, 517 (англ.)]

Ворсовые ткани состоят из ацетата целлюлозы, как главной составной части, и из клея на основе СК —сополимера бутадиена с акрилнитрилом (последнего ⩾20 вес. %). Такой полимер можно сделать клейким до его вулканизации, в особенности прибавив к нему соответствующие пластификаторы, содержащие летучий компонент, удаляющийся во время твердения материала. Это весьма способствует адгезии волокон при образовании ворса. М. Л.

20717 П. Эластическая нить с однослойным покрытием. Купер (Fil élastique à un seul recouvrement. Cooper Harry E.) [United States Rubber Co.]. Франц. пат. 1047479, 15.12.53 [Rev. gén. caoutchouc, 1954, **31**, № 8, 681 (франц.)]

Усовершенствование пат. США 2024156. Нить состоит из жилки из скрученной резины, оболочки из тонкой вытянутой ленты с параллельными волокнами, обвитой вокруг жилки в сторону, обратную кручению жилки, и нити из тонкого, непрерывного, весьма прочного волокна, обвивающей по спирали оболочку, утопленной в ней и удерживающей ее на месте. Вес нити составляет лишь малую долю веса ленты. М. Л.

20718 П. Клей. Штегер (Adhésif. Staeger R.). [Lonza Elektrizitätswerke und Chemishe Fabriken A.-G.]. Франц. пат. 1031940, 29.06.53 [Rev. gén. caoutchouc, 1953, **30**, № 11, 856 (франц.)]

Клей для склеивания термопластичных материалов состоит из р-ра НК или СК, содержащего ~2% колл. S. Непосредственно перед склеиванием добавляют небольшие кол-ва ультраускорителей и активаторов. Склеиваемые поверхности смазывают клеем, складывают вместе и оставляют под давлением от нескольких часов до нескольких дней. Клей применяется, напр., для приклеивания подошвы из пластифицированного поливинилхлорида к коже. Ю. В.

20719 П. Липкая лента. Пал, Вильямс, Тирни (Gummed strapping tape. Pahl Walter H., Williams Keith H., Tierney Hubert J.) [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. США 2674555, 2674556, 6.04.54

Подложка пластыря состоит из слоя продольно расположенных непрерывных не переплетенных друг с другом нитей из стекловолокна или синтетич. волокна. Нити окружены и скреплены устойчивым водонепроницаемым каучуко-смоляным клеем, приклеивающимся при надавливании. На обе стороны подложки накладываются бумажные ленты. На наружную сторону одной из них наносится слой клея, не липкого в обычных условиях. В. К.

20720 П. Усовершенствование изделий из замши. Пизант (Perfectionnements aux articles en peau de chamois. Pisante J.). Франц. пат. 1064395, 13.05.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 4, 383 (франц.)]

Для уменьшения затвердевания замши при сушке ее покрывают с одной стороны тонким слоем резины. Последний получают путем покрытия латексом с последующей вулканизацией. Такая замша используется, напр. в «дворниках», для протирки стекол автомобилей. М. М.

20721 П. Тонкие резиновые пленки. Такекава (Thin sheets of rubber. Takekawa Yasuo). Япон. пат. 4633, 16.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 11104 (англ.)]

Ткань из вискозы с одной стороны покрывается водорастворимым клеем и слоем коротких волокон или сеткой, сушится, покрывается каучуковой пастой, прессуется и вулканизуется. Готовый продукт погружается в воду для растворения клея, и резиновая пленка отделяется от вискозы. С. Б.

20722 П. Способ приготовления распыливающегося раствора массы для покрытий. Гофман (Verfahren zur Herstellung einer spritzbaren Lösung einer plastischen Überzugsmasse. Hoffmann Harry Z.) [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. ФРГ 908915, 12.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8918 (нем.)]

Невулканизованный НК, СК или регенерат смешивают с 40—120% клейкой смолы, в особенности абиетатной (напр., абиетат Ca), и с кол-вом вулканизующего агента, превышающим нормальное. Вулканизуют в течение обычного времени при обычной т-ре, после этого диспергируют в летучем углеводородном р-рителе, прибавляют тонко измельченный изолирующий материал, напр. инфузорную землю. Можно прибавить еще такое же кол-во клейкой смолы. Весовое соотношение связующее : изолирующее в-во : р-ритель может быть равным 1 : 2 : 7. М. Л.

20723 П. Регенерация смесей отходов из вулканизованного натурального и синтетического каучука. Керби, Стейнл (Reclaiming mixtures of vulcanized natural rubber and synthetic rubber scraps. Kirby W. G., Steinle L. E.) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 687054, 4.02.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8919 (нем.)]

Смесь старой резины на основе НК и СК, содержащей текстиль, обрабатывается в нещел. среде, напр. в мягчителе, пластификаторе и в-ве, разрушающем волокно при 200—220° до разрушения волокна и размягчения НК до вязкости по Муни 20—40 (при 82°) и СК 50—140. Затем продукт нагревается в щел. среде (напр., NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, NH_4OH, K_2CO_3, Na_2CO_3, Na_3PO_4, K_3PO_4, Na_2SO_3 или K_2SO_3) до выравнивания вязкости по Муни обоих каучуков в пределах 50—180. Ю. Д.

20724 П. Способ приготовления регенерата. Ростлер, Менер-Вильсон (Verfahren zur Herstellung von Regeneraten aus vulkanisiertem Altkautschuk. Rostler Fritz, Mehner-Wilson Vilma) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 909041, 12.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8919 (нем.)]

К старой резине прибавляется >10, лучше 20—85% нейтр. отходов, получающихся при рафинировании минер. масел селективными р-рителями (за исключением SO_2 или смешанных с ним органич. р-рителей), кипящих при 160—380°/12 *мм* рт. ст. и растворяющихся более, чем на 30% в конц. H_2SO_4. Ю. Д.

См. также: 18374, 18926, 19439

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

20725. Новейшие исследования в области пластмасс. Пуч (Recientes investigaciones sobre plásticos. Puig Ignacio), Goma, 1955, **3**, № 27, 11—14 (исп.)

Обзор работ по действию атомной радиации на высокополимеры, по поражению пластмасс плесенью, результатам экспозиции пластмасс в условиях тропич. климата, а также исследованиям по подбору покрытий для защиты картин от окислительного действия. Л. П.

20726. **Пластические массы как конструкционный материал. Мейзенбуг** (Kunststoffe als Konstruktionswerkstoffe. Meysenbug C. M. Freiherr von), Kunststoffe, 1953, **43**, № 12, 524—529 (нем.)

В большинстве случаев прочность пластических масс, определенная по образцу, неодинакова с прочностью в изделии, так как на прочность конструкции оказывает влияние конфигурация, характер нагрузки, метод переработки материала, последующая обработка и др. Особо большое значение имеет форма изделия, которая должна обеспечить отсутствие внутренних напряжений или возможно меньшее значение их, а также отсутствие элементов, создающих конц-ию напряжений. Приведен ряд примеров технич. и бытовых изделий неправильной и правильной формы. Е. Х.

20727. **Применение пластических масс в холодильных конструкциях. Гиларди** (L'emploi des plastiques dans la construction frigorifique. Ghilardi F.), Rev. prat. froid., 1953, **9**, № 3, 15, 43 (франц.)

Дан краткий обзор термопластичных и термореактивных синтетич. смол с описанием их свойств и применения. Т. Ф.

20728. **Сырье для синтеза пластмасс. Мейс** (Rohstoff-Fragen der Kunststoffsynthese. Meis Helmut), Kunststoffe, 1954, 44, № 1, 6—7 (нем.)

Краткий обзор сырьевых ресурсов (фенола, ацетилена, продуктов нефтепереработки) для произ-ва пластмасс. М. Б.

20729. **Производство пластмасс и синтетических продуктов на основе использования сельскохозяйственных отходов. Буэн-Лосано** (El aprovechamiento de los resíduos agrícolas como base de la producción nacional de plásticos y productos químicos de síntesis. Buen Lozano Víctor de), Acero y energía, 1955, **12**, № 68, 41—45, 47—50, 53—57 (исп.)

Приведен обзор методов использования пентозансодержащих растительных отходов для получения из них через фурфурол различных синтетич. продуктов (тетрагидрофурана, адипиновой к-ты, гексаметилендиамина, аминокапронитрила, фурилового спирта, пиперилена, янтарной к-ты, малеинового ангидрида и др.) и высокополимеров на их основе (найлона, поликапролактама, фурановых и алкидных смол). Л. П.

20730. **Применение ультразвука в области пластмасс. Барлетта** (Applicazioni di ultrasuoni nel campo delle materie plastiche. Barletta S.), Materie plastiche, 1954, **20**, № 5, 337—341 (итал.)

Обзор применения ультразвуковой методики для исследования вязко-упругих свойств и некоторых особенностей структуры высокополимеров и их р-ров, а также для приготовления высокостабильных тонкодисперсных эмульсий, для пайки ультразвуковым паяльником, для дефектоскопии и в опытном порядке для деполимеризации полимеров высокого мол. веса. Библ. 8 назв. И. Р.

20731. **Поведение полиэтилена при сгибании его в присутствии различных химических веществ. Раналли** (Comportamento del fertene sottoposto a piegatura in presenza di sostanze chimiche varie. Ranalli Franco), Materie plastiche, 1954, **20**, № 6, 429—435 (итал.)

Приведены результаты исследования растрескивания брусков из полиэтилена («фертена») 4 марок при сгибании их на различные углы в присутствии ряда хим. в-в, в частности применяемых при полировке. В-вами, наиболее активно способствующими растрескиванию полиэтилена, оказались вазелиновое масло и 10%-ный р-р игепола W в воде и др. Л. П.

20732. **Применение полиэтиленовых труб. Брансон** (This polyethylene pipe business. Branson M. H.), Canad. Plastics, 1953, Sept.—Oct., 43, 45—46 (англ.)

Описано применение полиэтиленовых труб в Канаде с указанием их свойств, выпускаемой номенклатуры и перспектив. С. П.

20733. **Свойства поливинилхлорида. I. Испытания поливинилхлорида на текучесть. Вакано, Сакураи** (ポリ鹽化ビニルペーストの性質（第 1 報）. 流動特性についこ . 若野精二，櫻井浩），工業化學雜誌. Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 10, 779—781 (япон.)

Приведены исследования поливинилхлорида на текучесть при помощи вискозиметра Мак-Михаэля. Результаты исследований показаны на графиках. В. И.

20734. **Свойства труб из жесткого поливинилхлорида и их применение. Нисимура** (硬質鹽化ビニルパイプの性質と應用 . 四村太郎），プラスチツクス，Пýрасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 8, 8—15 (япон.)

20735. **Изучение результатов применения водопроводных труб из жесткого поливинилхлорида. Хигути** (硬質鹽化ビニルパイプ使用結果の檢討 . 樋口喜惣次）. プラスチツクス， Пýрасутиккусу, Japan Plastics, 1954, **5**, № 8, 25—28 (япон.)

20736. **Изучение результатов применения труб из жесткого поливинилхлорида [в химической промышленности]. Мацунами** (硬質鹽化ビニルパイプ使用結果の檢討. 松南元一), プラスチツクス, Пýрасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 8, 29—33 (япон.)

20737. **Изучение результатов применения труб из жесткого поливинилхлорида [в химической промышленности]. Норимацу** (硬質鹽化ビニルパイプ使用結果の檢討.乘松惣一郎），プラスチツクス， Пýрасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 8, 34—36 (япон.)

20738. **Изучение результатов применения труб из жесткого поливинилхлорида [в бумажной промышленности]. Котани** (硬質鹽化ビニルパイプ使用結果の檢討 . 小谷敏光），プラスチツクス，Пýрасутиккусу, Japan Plastics, 1954, **5**, № 8, 37—39 (япон.)

20739. **Изучение результатов применения труб из жесткого поливинилхлорида [в нефтяной промышленности]. Судзуки** (硬質鹽化ビニルパイプ使用結果の檢討 . 鈴木常弘），プラスチツクス，Пýрасутиккусу, Japan Plastics, 1954, **5**, № 8, 40—41 (япон).

20740. **Изучение результатов применения труб из жесткого поливинилхлорида [в промышленности природного газа]. Морикава** (硬質鹽化ビニルパイプ使用結果の檢討 . 森川安吉），プラスチツクス，Пýрасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 8, 42—46 (япон.)

20741. **Изучение результатов применения труб из жесткого поливинилхлорида в горячих источниках. Ёситани** (硬質鹽化ビニルパイプ使用結果の檢討 . 吉谷一次），プラスチツクス，Пýрасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 8, 47—50 (япон.)

20742. **Изучение результатов использования труб из жесткого поливинилхлорида в сельском хозяйстве. Госава** (硬質鹽化ビニルパイプ使用結果の檢討.後澤憲志），プラスチツクス， Пýрасутиккусу, Japan Plastics,1954, 5, № 8, 51—53 (япон.)

20743. **Изучение результатов использования труб из жесткого поливинилхлорида на железнодорожном транспорте. Мацуда** (硬質鹽化ビニルパイプ使用結果の檢討 . 松田種光),プラスチツクス, Пýрасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 8, 54—56 (япон.)

20744. **Полиэфирные смолы и их применение. Бёйссерет** (Les resines polyesters et leurs

XUM

applications. Buisseret O.), Chim. peintures, 1954, **17**, № 12, 390—398 (франц.)

Дано общее понятие о полиэфирных смолах, их свойствах, методах переработки и их применении. Е. Х.

20745. Действие различных добавок на ненасыщенные полиэфирные смолы. Берндтссон, Турунен (Wirkung verschiedener Zusätze auf ungesättigte Polyesterharze. Berndtsson B., Turunen L.), Kunststoffe, 1954, **44**, № 10, 430—436 (нем.)

Исследовалось влияние катализаторов (К) и ускорителей (У) на процесс полимеризации ненасыщ. полиэфирных смол, содержащих стирол. Полимеризация проводилась при т-рах 20 и 82°. Была определена зависимость времени желатинизации смолы от конц-ии различных перекисных К в отсутствии У, от кол-ва К (перекиси бензоила или дициклогексила) при постоянном содержании У (10%-ного р-ра диметиланилина в стироле или нафтената Co), от кол-ва У при постоянном сдержании К. Исследовалось также влияние соотношения между стиролом и ненасыщ. полиэфиром на вязкость исходной композиции, на время желатинизации смол в присутствии различных К и комбинаций К с У, на физ.-мех. свойства отвержденных смол (прочность на изгиб, модуль эластичности, усадка, влагопоглощение, теплостойкость и т. д.). Исследовано влияние на процесс полимеризации наполнителей, и даны рекомендации по выбору наполнителей. Изучалось также влияние на время желатинизации и физ.-мех. свойства готовой смолы нескольких десятков пигментов и красителей. С. Ш.

20746. Окраска пластмасс из эфиров целлюлозы. Холи (Cellulosics: Color unlimited. Hawley Robert I. Jr), Mod. Plast., 1954, **32**, № 1, 115—116, 223—224 (англ.)

Высокой светостойкостью отличаются ацетилцеллюлозные и ацетобутиратцеллюлозные пластики, окрашенные 0,5% азокрасителей, 1% Cd- и Fe-пигментов, хромовых желтых и оранжевых пигментов или 0,5% фталоцианиновых пигментов. Л. П.

20747. Пластические массы как заменители цветных металлов. Кейль (Welche Möglichkeiten bieten die Preßstoffe (Plaste) als Buntmetallaustauschwerkstoff. Keil A.), Bergbautechnik, 1953, **3**, № 9, 462—464 (нем.)

Исходя из свойств фенолформальдегидных пластич. масс с волокнистым наполнителем, даны некоторые рекомендации для изготовления подшипников скольжения и указаны условия их применения, включая вопросы смазки пластмассовых подшипников. Е. Х.

20748. Сравнение различных способов переработки пластических масс. Штёкхерт (Vergleich verschiedener Arbeitsverfahren. Stoeckhert Klaus), Kunststoffe, 1953, **43**, № 12, 540—543 (нем.)

Автор считает более правильным исходить не из подразделения пластмасс на термореактивные и термопластичные, а также подразделения по хим. составу, а из требований, предъявляемых к готовому продукту, и из технологич. свойств применяемого сырья, которое он иллюстрирует изготовлением пленок, нанесением покрытий на ткань для получения искусств. кожи, произ-вом труб и произ-вом изделий, формуемых в формах или штампах. Для всех этих случаев приведены таблицы, позволяющие произвести правильный выбор способа переработки. Е. Х.

20749. Формование под вакуумом изделий из листов пластического материала, выдавленных на червячном прессе. Вудруфф (How to cut costs by vacuum-forming extruded plastic. Woodruff Douglas, Jr), Amer. Machinist, 1953, **97**, № 19, 153—158 (англ.)

Описаны преимущества метода формования под вакуумом (невысокая стоимость форм, возможность изготовления крупных изделий из листовых термопластов) и перечислены материалы, которые перерабатываются в изделия этим методом. Дано краткое описание машины и указаны типы позитивных и негативных форм, а также способ их изготовления. Приведены способы и приспособления (просечные, ножевые штампы) для отделения индивидуальных изделий от листа в случае, если из него одновременно формуется несколько изделий. Е. Х.

20750. Сушка и электроподогрев термореактивных прессматериалов. Скшипек (Suszenie i podgrzewanie elektryczne w przetwórstwie tłoczyw termoreaktywnych. Skrzypek Tadeusz), Wiadom. elektrotechn., 1954, **14**, № 11, 241—245 (польск.)

Описаны способы сушки в различных температурных условиях и подогрев пресспорошков (марок К 18—2 и К21—22) токами ВЧ и с помощью ИК-ламп. Л. П.

20751. Меры для облегчения извлечения глубоких изделий из пресс-форм. Шпис (Suppression de l'adhérence au démoulage des pièces profondes. Spies H.), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 1, 24 (франц.)

Извлечение глубоких изделий из прессформ при литье под давлением затрудняется из-за вакуума, который создается в пространстве между внутренней поверхностью изделия и пуансоном при его отрыве от изделия. Для облегчения извлечения изделия необходимо обеспечить доступ воздуха к поверхности раздела изделия и прессформы. Это осуществляется посредством лысок, столь незначительной величины, что расплавленная пластмасса не заливает их, или посредством клапанов, закрытых во время отливки и открывающихся перед раскрытием прессформы, чтобы открыть доступ воздуха к указанной поверхности раздела. Приведено 5 конструкций таких устройств. Е. Х.

20752. Стеклопластики.— (Glass reinforced plastics.—). Australas. Manufacturer, 1953, **38**, № 1956, 44, 46—48 (англ.)

Обзор по произ-ву и применению пластмасс на основе стекловолокнистых наполнителей в Англии. С. И.

20753. Виниловые пенопласты. Колсибет (Foamed vinyl plastics. Calsibet R. A.), Mach. Design, 1954, **26**, № 5, 163—165 (англ.)

Описаны свойства и применение виниловых пенопластов с сообщающимися и замкнутыми порами. И. С.

20754. Пенопласты из полистирола. Кеннеди (Polystyrene foam. Kennedy R. N.), SPE Journal, 1953, **9**, № 10, 11—12 (англ.)

Приводятся физ.-мех. и электрич. свойства пенопластов из полистирола (Стирофоам). Крупным недостатком этих пенопластов является их горючесть. Однако разработан уже материал, отличающийся способностью самозатухания. Е. Х.

20755. Кабель с поливинилхлоридной изоляцией на рабочее напряжение свыше 1 *кв*. Бирнтхалер (Kabel mit Polyvinylchlorid-Isolierung für Betriebsspannungen über 1 kV. Birnthaler Wilhelm), Kunststoffe, 1953, **43**, № 12, 517—524 (нем.)

Исследована изоляция кабелей из пластифицированного поливинилхлорида (I) и рассмотрены требования, предъявляемые кабельной техникой к изоляционным материалам. Отмечено, что в настоящее время успешно эксплуатируются кабели с изоляцией из I на напряжение 6 и 10 *кв* в различных условиях в течение 1—3 лет. С. Ш.

20756. Асбесто-силиконовый кабель. Сальо, Го (Un cable d'avenir: le cable amiante silicone. Saglio G., Gau R.), Bull. techn. Bur. «Veritas», 1954, **36**, № 5, 145—150 (франц.)

Разработаны конструкция и технология произ-ва морского асбесто-силиконового кабеля, характеризующегося высокой термостойкостью, жаростойкостью, стойкостью к действию морской воды и рассчитанного на рабочее напряжение в 750 *в*. Испытание на старение в различных условиях (погружение в морскую воду на 8 месяцев, экспозиция в атмосферных условиях в течение 11 месяцев, выдерживание в пламени бунзеновской горелки при 800° в течение 5 мин., экспозиция в течение 10 недель при 65° с опрыскиванием морской водой и газойлем) показало, что характеристика кабеля даже после жестких испытаний практически не изменяется. Кабель рекомендован для эксплуатации на морских судах. Л. П.

20757. Новая машина для пластикации поливинилхлорида. Фогт (Der Plastifikator, eine neue Geliermaschine für PVC. Vogt Adolf), Kunststoffe, 1954, 44, № 4, 151—153 (нем.)

Описана машина для непрерывной пластикации мягкого поливинилхлорида, которая после электроподогрева до рабочей т-ры и установки оптимального зазора и кол-ва пропускаемого материала работает без последующего обогрева или охлаждения. Н. А.

20758. Сварка пластмасс. Пиганьоль (Le soudage des matières plastiques. Piganiol P.), Soudure et techn. connexes, 1954, 8, № 7—8, 177—186 (франц.)

Рассмотрены строение высокополимеров и свойства термопластов и термореактивных материалов (натуральный каучук, полистирол, полиэтилен и тефлон) и описана сварка пластмасс в струе горячего воздуха, токами ВЧ и с помощью ИК-нагрева. Л. П.

20759. Электронные сварочные аппараты для пластмасс. Блон (Le saldatrici elettroniche per materie plastiche. Blond J.), Materie plastiche, 1953, № 6, 455—463 (итал.)

Дан обзор по конструкциям аппаратов для высококачественной сварки пластмасс и сводная таблица основных характеристик аппаратов произ-ва Франции, Англии, Германии, Италии, США, полезной ВЧ мощностью до 20 *квт*. Указан контроль длительности сварки и описаны конструкции отдельных узлов электросварочных аппаратов. И. Р.

20760. Зеркально-гладкие цилиндры в промышленности пластмасс. Дельфорш (Les cylindres «poli-miroir» utilisés dans l'industrie des plastiques. Delforche D.), Ind. plast. mod., 1954, 6, № 1, 25 (франц.)

Для придания листовым материалам из пластмасс зеркально-гладкой глянцевой поверхности механич. полировка цилиндров дополняется обработкой, которая уменьшает шероховатость полированных поверхностей. Е. Х.

20761 П. Инициирование цепных реакций свободными атомами или радикалами (Werkwijze voor het uitvoeren van kettingreacties die door vrije atomen en/of vrije radicalen worden ingeleid) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Голл. пат. 75849, 15.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 10, 7289 (англ.)]

Предварительно полученный линейный полимер с относительно большим мол. весом деструктируется механич. способом, и образовавшиеся свободные радикалы используются для инициирования р-ции образования других свободных радикалов или атомов. Использование других инициаторов радикального механизма р-ций (напр., свет, перекиси или высокая т-ра) исключается. В качестве линейных полимеров используются, напр. поливинилгалогениды, полимеры бутадиена, изопрена, стирола или винилфенола, а также простые или сложные эфиры целлюлозы, алкидные смолы (полиэтиленгликольфталат), линейные фенолальдегидные смолы, полимеры малеиновой, акриловой или метакриловой к-т, полиметилметакрилат, полимеры винилиденхлорида, винилиденбромида, акрилонитрила или винилацетата. Мол. вес полимера может быть менее $1 \cdot 10^4$ или более $9 \cdot 10^6$, но лучшие результаты получаются при $7{,}5 \cdot 10^4 \leqslant$ мол. вес $\leqslant 7 \cdot 10^6$. Р-ция может проводиться в присутствии или отсутствии р-рителя. Деструкция полимера осуществляется путем интенсивного встряхивания, быстрого перемешивания, размалывания или пропускания реакционной смеси через узкие отверстия или через шестеренчатые или поршневые насосы, а также при облучении ультразвуком. Лучшие результаты получаются при пропускании смеси с большой линейной скоростью через дроссельные устройства или при перемешивании со скоростью ~4000 об/мин. Напр., 1,6 ч. полиизобутилена (мол. в. $2 \cdot 10^6$) и 78 ч. циклогексана обрабатывают N_2 в стеклянной ампуле для удаления O_2, в смесь вводят 2,2 ч. Cl_2, ампулу запаивают и встряхивают при 20° в темноте с частотой 330 раз в 1 мин. Через 140 час. оставшийся Cl_2 определяют иодометрически. Кол-во прореагировавшего Cl_2 составляет 25%; для контрольного опыта присоединение Cl_2 составляет 10%. А. Ж.

20762. П. Полимеризация ненасыщенных олефиновых соединений (Polymerization of olefinically-unsaturated compounds) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 156611, 3.06.54

Процесс водно-эмульсионной полимеризации или сополимеризации в-в, имеющих одну этиленовую связь, отличается тем, что в конце полимеризации конц-ия полимера составляет ⩽10 вес. %. А. Ж.

20763 П. Способ получения полимеров. Хэм (Method of preparing polymers. Ham George E.) [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2676953, 27.04.54

Олефиновые соединения полимеризуются в присутствии инициатора ф-лы $RC_6H_4N=NC(CN)_2R'$, где R — H, алкил или алкоксигруппа, содержащая 1—5 атомов C, атом галоида или группа SO_3M и COOM, где M—атом щел. металла; R′ — алкарильный или аралкильный радикал, содержащий 1—3 атома C в алкильной части, или же алкил, содержащий 1—12 атомов C. А. Ж.

20764 П. Полимеризация этилена (Ethylene polymerisation) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 159596, 18.11.54

Патентуется метод полимеризации жидкого или газообразного этилена под действием проникающего излучения. А. Ж.

20765 П. Изоляционный материал (Insulating material) [Standard Thelephones and Cables Pty. Ltd]. Австрал. пат. 159411, 4.11.54

Патентуется электроизоляционная композиция, содержащая 70—95 вес. % полиэтилена и 5—30 вес. % субмикроскопической SiO_2 с максим. размером частиц 50 *мμ*, и способ изготовления этой композиции. С. Ш.

20766 П. Вставки для капельниц. Меттен (Dropper inserts. Metten T.). Англ. пат. 703640, 10.02.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 5, 202 (англ.)]

Патентуются вставки в виде пробок для бутылок-капельниц, формуемые из полиэтилена в виде конической пробки с центральным отверстием для воздуха, заполняющего сосуд по мере вытекания медикамента из узкого отверстия на краю пробки. При перевозке пробки закрываются колпачком, навинчивающимся на шейку бутылки. М. Л.

20767 П. Полимеризация при низких температурах. Хау, Холловей (Low temperature polymerization process. Howe R. F., Holloway F. A. L.) [Standard Oil Developments Co.]. Англ. пат. 714636, 1.09.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 12, 547 (англ.)]

Непрерывная сополимеризация изобутилена с полиеном (напр. изопреном, бутадиеном, диметилбутадиеном и т. п.) отличается тем, что реактор вначале промывается р-рителем, охлаждается до т-ры от —6 до —164° (или от —83 до —103°), и в начальной стадии процесса в реактор подается смесь с большим кол-вом разбавителя (метилхлорида и бутена-1) и меньшим количеством изобутилена, полиена и катализатора. После начала полимеризации в реактор подается смесь нормального состава. Дальнейшее ведение процесса и очистка продукта не отличаются от обычных методов. А. Ф.

20768 П. Пластифицированные латексы полимеров и их изготовление. Дайберт (Plasticized polymer latexes and method of making. Dibert Carl L.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2700026, 18.01.55

Водно-щелочная дисперсия пластифицированного полимера содержит (в вес. ч.): 50—70 полимера, 30—50 пластификатора, 2—5 алкилбензолсульфоната Na, содержащего 6—18 атомов С в алкильной группе, 2—5 простого октилфенилового моноэфира полиэтиленгликоля с мол. в. 559—735 и 39—245 воды. Полимер представляет собой продукт полимеризации по крайней мере одного моновиниларοматич. углеводорода, содержащего одно ароматич. ядро. Пластификатор содержит $\geqslant$ 85 вес. % полимера α-метилстирола с вязкостью 700—1000 *спуаз* при 60°. Ю. В.

20769 П. Полимеризация трифторэтилена (Polymerization of trifluoroethene) [FarbenfabrikenBayer A.-G.]. Англ. пат. 698215, 7.10.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 1, 18 (англ.)]

Белый непрозрачный полимер получают при полимеризации мономера под действием солнечного или УФ-облучения. Продукт легко формуется под давлением, при нагревании становится прозрачным, имеет т. пл. 276° и не разлагается при 300°. Ю. В.

20770 П. Дисперсия полифторхлоруглеводородов. Диппер (Dispersion of fluorochlorocarbon polymers. Dipner Charles D.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2686770, 17.08.54

Патентуется дисперсия, содержащая тонко распределенные частицы политрифторхлорэтилена, диспергатор (2-этоксиэтан-1-ол) и разбавитель (ксилол). Дисперсия получается непосредственным смешиванием полимера, диспергатора и разбавителя. С. Ш.

20771 П. Полимеризация винилхлорида. Симпсон (Polymerization of vinyl chloride. Simpson Verne G.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 502307, 502308, 11.05.54

Винилхлорид полимеризуется в водн. дисперсии или в эмульсии в присутствии фенацилбромида (пат. 502307) или в присутствии тритиоформальдегида (пат. 502308). А. Ж.

20772 П. Сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом. Арита (Vinyl chloride-vinylidene chloride copolymer. Arita Hideo, et al) [Asahi Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 6296, 7.12.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 20, 12464 (англ.)]

К смеси (в *г*) 824 воды и 7,34 олеата Na, pH которой добавкой щавелевой к-ты доведен до 7,2, прибавляют (в *г*): 350 винилиденхлорида, 62 винилхлорида, 2,24 $K_2S_2O_8$ и 2,74 бората Na. После перемешивания в течение 20 час. при 35° получается 83,5% полимера. С. Ш.

20773 П. Способ улучшения свойств поливинилхлорида (Procédé pour l'amélioration de certaines propriétés du chlorure de polyvinyle) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St-Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1037565, 21.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 34, 7752 (нем.)]

Для улучшения механич. и электрич. свойств к поливинилхлориду добавляется до 10 вес. % полиэтилена, смесь перемешивается в смесителе Вернера и затем вальцуется при 160—170°. Б. К.

20774 П. Композиции из синтетических смол. Хогг, Эван (Synthetic resin compositions. Hogg W. H., Evan T. R.) [Dunlop Rubber Co., Ltd]. Англ. пат. 726667, 23.03.55 [Rubber J., 1955, **128**, № 22, 708 (англ.)]

Композиция на основе поливинилхлорида, обладающая термореактивными свойствами, содержит поливинилхлорид (или поливинилиденхлорид), пластификатор и некоторое кол-во аминов или их смесей. Напр., смесь (в вес. ч.): 100 полимера марки Джион 121, 27 диоктилфталата, 27 трикрезилфосфата, 4 тетраэтиленпентамина и 3 стеарата Pb вальцуется на трехвальцовке, и полученный листовой пластикат накатывается с двух сторон на лист плотного бельтинга. Заготовка затем нагревается в течение 5 мин. при 150° для набухания и плавления смолы и два листа такой заготовки прессуются в течение 15 мин. при 158° и давл. 35 *атм*. Материал легко извлекается из пресса при 158°. А. Ж.

20775 П. Липкая клеевая лента, применяемая при штамповке. Кёниг (Tacky pressure-sensitive adhesive tape, more particularly for tab punchers. Koenig C.). Англ. пат. 723396, 9.02.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 5, 202 (англ.)]

Лента состоит из основной пленки полимера или сополимера винилхлорида (желательно без пластификатора) и имеет на поверхности ряд мелких выдавленных выступов, препятствующих слипанию ее при намотке и набуханию пленки от клея. Вдоль ленты около ее краев наносятся две полосы липкого клея. Центральная часть ленты и края ее не покрываются клеем. Лента имеет толщину максим. 0,05 *мм*. Б. К.

20776 П. Поливиниловый спирт. Амагаса, Масахата (Polyvinyl alcohol. Amagasa Masataka, Masahata Hiroyuki) [Nippon Synthetic Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 1893, 30.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 8, 4882 (англ.)]

Раствор поливинилацетата в CH_3OH или ацетоне обрабатывают NH_3 в автоклаве при низкой т-ре и нагревают 6 час. при 100°, после чего удаляют NH_3 и продукт р-ции промывают CH_3OH, ацетоном или водой; выход поливинилового спирта 98,11%. Я. К.

20777 П. Способ получения кумароновых смол. Зейдлер, Каффер (Verfahren zur Gewinnung von Cumaronharzen. Seidler Christian, Kaffer Hans) [Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.]. Пат. ФРГ 899356, 10.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 38, 8681 (нем.)]

Свободные от фенолов кумароновые или инденовые фракции каменноугольного дегтя, содержащие органич. основания или же смешанные с органич. или неорганич. основаниями (лутидинами, анилином, NaOH, KOH, Na_2CO_3), осмоляют обработкой моногидратом. Можно аналогично осмолять обесфеноленную бензольную фракцию, не освобожденную или частично освобожденную от оснований, или же обесфеноленную ксилольную фракцию, содержащую стирол с последующей добавкой высококипящих каменноугольных оснований. Получаемые кумароновые смолы обладают т. размягч. $\geqslant$140°. Я. К.

20778 П. Ремень для правки бритв и лезвий. Хорсвуд (Strops for razors and razor blades. Horswood C.). Англ. пат. 706385, 31.03.54 [Plastics, 1954, **19**, № 204, 244 (англ.)]

Ремень для правки бритв состоит из упругой синтетич. смолы, напр. полиметилметакрилата, без примесей абразивного материала. Б. К.

20779 П. Способ получения полиакрилонитрила и сополимеров акрилонитрила с улучшенными свойствами (Procédé pour la préparation de polyacrylonitrile et de copolymérisats d'acrylonitrile à propriétés améliorées) [Rohm und Haas G. m. b. H.]. Франц.

пат. 1072492, 13.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 3, 562 (франц.)]

Сополимеры, содержащие полиакрилонитрил или акрилонитрил и отличающиеся повышенными механич. и оптич. свойствами, получаются при добавлении ⩽5% (от кол-ва исходных мономеров) диенофильных в-в до, во время или после полимеризации. Я. К.

20780 П. Окрашиваемые акрилонитрильные полимеры. Хэм, Крейг (Dye-receptive acrylonitrile polymers. Ham George E., Craig Alfred B.) [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2671072, 2.04.54

Сополимер, способный окрашиваться, состоит из соли, полученной в результате р-ции сополимера 20—98 вес. % акрилнитрила и 2—80 вес. % α-хлоракрилонитрила, α-хлоракриламида или алкиловых эфиров α-хлоракриловой к-ты (алкильный радикал которых содержит до 4 атомов C) с аммиаком, аминами, тиомочевиной или 2-меркаптобензотиазолом. М. Л.

20781 П. Растворы полиакрилонитрила, содержащие производные морфолина. Гаррингтон (Acrylonitrile polymer solutions containing morpholine derivatives. Harrington Robert C., Jr) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2675364, 13.04.54

Патентуются композиции, содержащие фосфорил-, тионил- или тиофосфорилморфолин и полимер, который состоит в основном из полиакрилонитрила. Я. К.

20782 П. Усовершенствование процессов склейки стекол с листовыми пластиками, в частности, гигроскопического характера поляризационными листами или фильтрами. Каземан (Perfectionnements apportés aux procédés pour coller des verres à des feuilles en une matière artificielle, plus spécialement celles de nature hygroscopique, notamment des feuilles ou filtres de polarisation. Kasemann E.). Франц. пат. 1056742, 2.03.54 [Verres et réfract, 1954, **8**, № 4, 206 (франц.)]

Приклейка поляризационных листов гигроскопич. характера к листовому защитному стеклу прозводится с помощью прозрачных клеев, способных к отверждению путем полимеризации (третичные этиленимины), к которым добавляют натуральные смолы, обладающие высокой адгезией (канадский бальзам), с тем чтобы существенно повысить вязкость клеевого мономера. Этот способ сочетает в себе преимущества полного отверждения, достигаемого полимеризацией клеевого слоя, и высокой адгезии к тщательно отполированной поверхности стекла, присущей натуральным смолам Л. П.

20783 П. Усовершенствования в производстве смешанных полимеров стирола с эфирами многоатомных спиртов и ненасыщенных жирных кислот (Improvements in or relating to the manufacture of interpolymers of styrene with polyhydric alcohol esters of unsaturated fatty acids) [Lewis Berger and Sons Ltd]. Инд. пат. 47875, 14.12.53

Сложные эфиры многоатомных спиртов и одной или нескольких жирных к-т нагревают в смеси со стиролом или с его производными, замещенными в ядре атомом галоида или алкильной группой. А. Ж.

20784 П. Сополимеры, получаемые при фотохимическом процессе. Мошель, Мюллер (Photochemically produced copolymers. Moschel Wilhelm, Müller Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2690423, 28.09.54

Патентуется сополимер 50—80 об. % трифторхлорэтилена и 20—50 об. % эфира ортокремневой к-ты, получающийся при сополимеризации мономеров под действием света с длиной волны 2200—6000 A. А. Ж.

20785 П. Смесь поливинилиденхлорида, поливинилхлорида и сополимера бутадиена и акрилонитрила. Сайнер, Бил (Mixture of polyvinylidene chloride, vinyl chloride polymer, and butadiene-acrylonitrile copolymer. Signer Ralph I., Beal Keith F.) [The Visking Corp.]. Пат. США 2658052, 3.11.53

Формованные материалы состоят в основном (в %) из 25—35 поливинилиденхлорида, 50—40 резиноподобного сополимера, содержащего 55% бутадиена и 45% акрилонитрила, и 15—25 поливинилхлорида или сополимера винилхлорида и до 35% винилацетата. Несовмещающиеся поливинилиденхлорид и сополимер бутадиена и акрилонитрила совмещаются после введения третьего компонента. Б. К.

20786 П. Светостойкие композиции из полимеров винилиденхлорида. Вулф (Light stable vinylidene chloride polymer compositions. Wolf Robert J.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2673191, 23.03.54

Патентуются композиции, состоящие из сополимера (в %): 75—90 винилиденхлорида, 5—15 винилхлорида и 5—15 этилакрилата и небольшого кол-ва водорастворимой NH_4-соли сополимера стирола и малеинового ангидрида. Я. К.

20787 П. Водорастворимые сополимеры винилацетата. Вильсон (Water-soluble copolymers of vinyl acetate. Wilson Wilfred K.) [Shawinigan Resins Corp.]. Канад. пат. 506166, 28.09.54

См. РЖХим, 1955, 2972, 2975

20788 П. Сополимеры алкилакрилата, соединения, содержащего галоидалкильную и винильную группы и дивиниларомaтического соединения. Пауэлл (Interpolymers of an alkyl acrylate, a haloalkyl vinyl compound and a divinyl aryl hydrocarbon. Powell Jeston H., Jr) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 505342, 24.08.54

В соответствии с англ. пат. 687526 (см. РЖХим, 1955, 33215) сополимеры образуются при полимеризации смеси, состоящей из 85—95 вес. % алкилакрилата, содержащего 4—8 атомов C, 2—10 вес. % галоидалкильного эфира акриловой к-ты, содержащего 4—8 атомов C, и 0,5—4,0% дивинилбензола. Так, напр., патентуется сополимер, содержащий 85—95 вес. % этилакрилата, 2—10 вес. % 2-хлорэтилового эфира акриловой к-ты или простого 2-хлорэтилвинилового эфира и 0,5—4 вес. % дивинилбензола. А. Ж.

20789 П. Эфиры модифицированных тиофеном сополимеров малеинового ангидрида и алифатических виниловых соединений. Джаммария (Esters of thiophene-modified copolymers of maleic anhydride with aliphatic vinyl compounds. Giammaria John J.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2671773, 9.03.54

Патентуются продукты, получаемые сополимеризацией 1 моля малеинового ангидрида и ∼1 моля алифатич. винилового соединения в присутствии ∼0,25—6 молей тиофена или его алкилпроизводного с последующей обработкой полученного продукта сополимеризации первичным нормальным насыщ. алифатич. спиртом с 12—18 атомами C, первичным или вторичным насыщ. алифатич. амином с 12—18 атомами C или смесью первичных насыщ. алифатич. аминов с 8—18 атомами C и средним числом атомов C≅12. Я. К.

20790 П. Сополимеры N-метилолакриламида. Лохран, Дадли, Кропа (Copolymers of N-methylol acrylamide. Loughran Gerard A., Dudley James R., Kropa Edward L.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2680110, 1.06.54

Патентуется водн. эмульсия сополимера 2—95 вес. % N-метилолакриламида и 5—98 вес. % алкилакрилата, диалкилового эфира фумаровой или малеиновой к-ты, N-алкилакриламида или N,N′-диалкилакриламида. Алкильные группы в диалкильных производных одинаковы и содержат суммарно 8—18 атомов C. А. Ж.

27091 П. Катализаторы для полимеризации окисей олефинов. Пруитт, Баджетт (Catalysts for the polymerization of olefin oxides. Pruitt Malcolm E., Baggett Joseph M.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2706181, 12.04.55

Окиси низших олефинов полимеризуются при 40—150° в присутствии малого кол-ва комплексного катализатора, содержащего галогенид Fe и окись пропилена. Катализатор имеет ф-лу $FeX_3(C_3H_6O)_n$, где X — атом галоида с ат. в. 17—35 и $n = 0{,}5$—3. А. Ж.

20792 П. Способ отверждения эпоксидных смол (Procédé de durcissement de résines éthoxyliques) [Chemische Werke Albert]. Франц. пат. 1058020, 12.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, **1179** (франц.)]

В качестве отверждающего средства применяются алкоголяты поливалентных металлов, предпочтительно $(C_4H_9O)_3Al$. Я. К.

20793 П. Производство модифицированных полиэфирных смол. Ньюби (Production of modified polyester resins. Newby H.) [Chemische Werke Huls]. Англ. пат. 708809, 12.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 12, ii 813—ii814 (англ.)]

Полиэфир, содержащий не менее одной свободной концевой OH-группы и получаемый из насыщ. дикарбоновой к-ты и насыщ. двухатомного спирта (напр., из фталевой, адипиновой или себациновой к-т и диэтиленгликоля), обрабатывается ненасыщ. дикарбоновой к-той (напр., малеиновой к-той); полученный полиэфир затем реагирует с виниловым соединением (стиролом или винилацетатом), взятым в кол-ве не более чем эквивалентном числу двойных связей, имеющихся в полиэфире. Б. К.

20794 П. Алюминаты, как катализаторы переэтерификации в производстве полиэфиров. Флетчер (Aluminates as ester-interchange catalysts in making polyesters. Fletcher Norman) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. США 2711402, 21.06.55

Способ получения высокополимерных полиметилентерефталатов состоит в том, что *бис*-оксиалкил-терефталат конденсируется в присутствии растворенного в реакционной смеси катализатора—алюмината щел., щел.-зем. металла или Zn. А. Ж.

20795 П. Метод получения формованных изделий из каучукоподобных продуктов, получаемых из высыхающих или полувысыхающих масел. Шленкер (Verfahren zur Herstellung von Förmkörpern aus kautschukartigen Umwandlungsprodukten trocknender oder halbtrocknender Ole. Schlenker Felix) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 886389, 13.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 18, 4059—4060 (нем.)]

Для получения формованных изделий из продуктов превращения высыхающих или полувысыхающих масел льняное (соевое, касторовое или ворвань) масло обрабатывается алкоголятами многовалентных металлов (Al) или алкоксосолями и смесь формуется при нормальной или повышенной т-ре, образуя при этом каучукоподобный продукт. Алкоголяты или алкоксосоли используют в виде р-ров в таутомерно реагирующих соединениях, способных образовать енольные формы, напр., в ацетоуксусном или малоновом эфире, или в виде искусств. смол, модифицированных этими в-вами. Продукты используются для получения линолеума, линкрусты, искусств. кожи и формованных изделий. Л. Ф.

20796 П. Способ изготовления клеенок (Verfahren zur Herstellung von sogenannten Wachstüchern) [Kurt Herberts und Co. vorm. Otto Louis Herberts]. Швейц. пат. 296635, 1.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2564 (нем.)]

Для изготовления клеенок применяются сополимеры стирола, его гомологов или продуктов замещения и соединений, содержащих остатки ненасыщ. жирных к-т. Я. К.

20797 П. Низкотекучие быстроотверждающиеся связующие на основе фенольных смол. Колман, Сатерленд (Low flow, short cure phenolic resin binder. Coleman Gordon A., Sutherland Leslie T.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2674589, 6.04.54

Для получения термореактивной смолы, используемой в произ-ве связующего, 6 молей фенола конденсируют с 5 молями формальдегида в присутствии кислого катализатора до получения плавкой смолы, отделяют воду от продукта р-ции, смешивают обезвоженную расплавленную смолу с водн. р-ром гексаметилентетрамина (0,5—3 вес. % от смолы), смесь выдерживают при 135—180° в течение 2—7 мин. до получения термореактивной смолы и охлаждают. Б. К.

20798 П. Слоистая композиция на основе термореактивного продукта конденсации формальдегида со смесью фенола, монобутилфенола и дибутилфенола. Ранкин, Сейлер (Thermosetting laminating composition from formaldehyde condensed with mixture of phenol, monobutyl phenol, and dibutyl phenol. Rankin Lanning P., Seiler Charles I.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2675335, 13.04.54

Термореактивная смола в стадии А представляет собой продукт конденсации в щел. среде 1,1—1,8 молей CH_2O с 1 молем смеси, состоящей из фенола, *о*- и *п*-бутилфенолов и дибутилфенола (I). Смесь содержит на 1 моль фенола 0,04—0,2 молей *о*-бутилфенола, 0,3—0,5 молей *п*-бутилфенола и 0,07—0,14 молей I. Кол-во I в смеси не более 0,35 молей на 1 моль монобутилфенола. I имеет только одну реактивную точку. Б. К.

20799 П. Этерификация поливинилфенола и его сополимеров. Эванс, Уитни (Etherification of vinylphenol polymers and copolymers. Evans E. M., Whitney J. E. S.) [British Resin Products, Ltd]. Англ. пат. 691036, 6.05.53 [Chem. Abstrs, 1953, 47, № 19, 10256 (англ.)]

100 ч. поли-*м*-винилфенола растворяют в 40 ч. 10%-ного водн. р-ра NaOH, прибавляют 6,5 ч. 37,5%-ного водн. р-ра HCHO, нагревают 30 мин. при 50° и вводят 5,3 ч. $(CH_3)_2SO_4$. Продукт этерификации отделяют и очищают. Полученная смола используется для пресс-порошков, лаков и клеев. См. также РЖХим, 1954, 28081. А. Ж.

20800 П. Способ получения мочевиноальдегидных смол (Procédé pour la fabrication de substances résineuses) [Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke A.-G.]. Франц. пат. 1027811, 15.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 27, 6116 (нем.)]

Мочевиноальдегидные смолы получаются при взаимодействии продуктов конденсации мочевины или дициандиамида и мочевины с альдегидом с обычными компонентами конденсации, напр. с меламином, мочевиной, дициандиамидом, тиомочевиной, фенолом, крезолом, гуанидином или их смесями. Напр., в 100 вес. ч. монометилолмочевины растворяют 20 вес. ч. триаминотриазина или дициандиамида при 100°. Получается стекловидная или клейкая смола, применимая для пластмасс, лаков или клеев. М. А.

20801 П. Термореактивные композиции, состоящие из аминопласта и алкилпроизводных циклических амидинов. Уонсидлер, Блейс (Thermosetting compositions comprising an aminoplast and alkyl cyclic amidines incorporated therein. Wohnsiedler Henry P., Blais John F.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 500633, 16.03.54

Патентуются ненаполненные пресскомпозиции, состоящие из термореактивного аминопласта (мочевино- или меламиноформальдегидной смолы) и 0,2—2,0 вес. %

XUM

(или 0,2—0,5 вес. %) ациламидина (от аминопласта) ф-лы $RCONHC(=NH)NHX$, где R — алкил с 7—17 атомами C, а X — H, CN, $CONH_2$ или $C(=NH)NH_2$. Патентуются также изделия, полученные прессованием при повышенных т-ре и давлении ненаполненных композиций из меламиноформальдегидной смолы и 0,2—0,5% ациламидина, в котором $X—C(=O)NH_2$, а R — $CH_3(CH_2)_{12}$ — или $CH_3(CH_2)_{16}$—. Я. К.

20802 П. Метилолпроизводные полимерных уреидоалкилвиниловых эфиров. Меламед (Methylol derivatives of polymers of ureidoalkyl vinyl ethers. Melamed Sidney) [Rohm and Haas Co.]. Пат. США 2689844, 21.09.54

Указанные производные получают действием CH_2O при 20—90°С и pH 7—10 на полимеры уреидоалкилвиниловых эфиров с 2—18 атомами C в алкильной группе. Я. К.

20803 П. Способ получения полиамидов. Шлак (Verfahren zur Herstellung von Polyamiden. Schlack Paul) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 4758, 20.10.54

Способ получения полиамидов отличается тем, что N,N'-тиокарбонил-*бис*-аминокарбоновые к-ты, содержащие не менее 5 атомов C между атомом N и COOH-группой, конденсируются при действии т-ры, в некоторых случаях в присутствии муравьиной к-ты. Напр., в р-р 2 молей 7-аминогептановой к-ты в рассчитанном кол-ве 2 н. р-ра NaOH в метиловом спирте вводится при 0° 1,1 моля CS_2. При этом выделяется дитиокарбаминат в форме бесцветных игл. К смеси добавляют половинный объем воды, метиловый спирт и избыток CS_2 отгоняют, и остаток нагревают при 100° до окончания выделения H_2S (~ 5 час.). Из охлажд. водн. р-ра после подкисления HCl (конго) выпадает N,N'-тиокарбонил-*бис*-7-аминогептановая к-та (бесцветные призмы, перекристаллизованная из сп., т. пл. 142—143°). Полученная к-та быстро нагревается в токе N_2 до 235°, причем наблюдается энергичное выделение газов (CO_2 и H_2S); т-ра постепенно повышается до 260°, смесь выдерживается при этой т-ре 1,5 часа, после чего давление снижается до 10 *мм* рт. ст., и продукт вакуумируется 10 мин. Полученная желтоватая смола имеет т. пл. 223° и может быть использована для изготовления пленок, волокна, щетины. А. Ж.

20804 П. Способ получения пространственных полиамидов. Хехельхаммер (Verfahren zur Herstellung von vernetzbaren Polyamiden. Hechelhammer Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 917273, 917274, 30.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 6, 1392 (нем.)]

Для получения пространственных полиамидов конденсируют соли дикарбоновых к-т и N-алкилолполиаминов в присутствии воды и при необходимости под давлением, в среде инертного газа, в смеси с другими соединениями, образующими полиамиды или в присутствии готовых полиамидов. В качестве исходных продуктов применяются, напр. соль N,N'-*бис*-(этилол)-гексаметилендиамина и адипиновой или себациновой к-ты, наряду с капролактамом. Полимеры применяются для получения пленок, клеев, эластомеров и пластмасс с хорошей прочностью на удар. А. Ж.

20805 П. Получение окрашенных полиамидов. Венгер, Людевиг (Verfahren zur Herstellung von farbigen Polyamidmassen. Wenger Friedrich, Ludewig Hermann) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 4746, 20.10.54

Окрашенные продукты конденсации диаминов и дикарбоновых к-т, аминокарбоновых к-т или их производных получают, вводя в реакционную смесь до или во время конденсации водорастворимые соли металлов (Cr, Co, Cu, Fe), образующие под действием теплоты р-ции окрашенные окислы. Напр., 1 *кг* полиамида из себациновой к-ты и гексаметилендиамина и р-р 10 *г* $(NH_4)_2Cr_2O_7$ в 100 *мл* воды нагревают 12 час. при 240° в сосуде, снабженном обратным клапаном для устранения попадания воздуха. Высоковязкий расплав окрашен в темный черно-зеленый цвет, а застывший продукт имеет темнозеленый цвет. Ю. В.

20806 П. Получение полиамидного порошка. Вендерот (Verfahren zur Herstellung von Polyamidpulver. Wenderoth Hermann). Пат. ГДР 8027, 4.11.54

Полиамидный порошок получают совместным нагреванием полиамида с исходным или другим мономером до плавления. Застывшую смесь кипятят в р-рителе для мономера, после чего отфильтровывают полиамид и разгонкой фильтрата возвращают мономер. Напр., 100 *г* поли-ε-капролактама в виде стружек, волокна или отходов щетины нагревают короткое время при перемешивании до 230° с 400 *г* ε-аминокапролактама. Массу после охлаждения кипятят с водой, причем выпадает мелкий, рыхлый порошок, пригодный для переработки в волокно в фильерах или для получения формованных изделий методами порошковой металлургии. Ю. В.

20807 П. Способ улучшения свойств изделий из линейных поликонденсатов (Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von Formlingen aus Linearpolykondensaten) [Bobingen A.-G. für Textil-Faser]. Пат. ФРГ 891017, 24.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9405 (нем.)]

Способ улучшения свойств изделий из линейных полиамидов, смешанных полиамидов или полиуретанов отличается тем, что изделия растягивают и в вытянутом состоянии подвергают закалке при т-ре $\leqslant 0°$. Полимеры можно ориентировать также после набухания их в гидроксилсодержащих жидкостях — воде, спиртах или их смесях и закаливать в жидкостях, вызывающих набухание. Так, смешанный полиамид (полученный из соли гексаметилендиамина и адипиновой к-ты и ε-капролактама, а также N-этилтолуолсульфамида) вальцуют при 130° и прессуют в виде листов или пленок при 160 и 300 *ати*. Пленку подвергают растяжению при 70—100° до 500% в одном или двух направлениях, закрепляют в растянутом состоянии и быстро закаляют обдуванием охлажденным до —10° воздухом. Полученные этим способом изделия обладают высокой эластичностью и морозостойкостью. Л. П.

20808 П. Способ полимеризации тиокарбаматов и получаемые продукты (Procédé pour la polymérisation des thio-carbamates conduisant à des substances macromoléculaires et matériaux formés par lesdites substances) [Nederlandse Organisatie Voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek Ten Behoeve van Nijverheid, Handel en Verkeer]. Франц. пат. 1070537, 28.07.54 [Ind. chim., 1955, **42**, № 453, 124 (франц.)]

Тиокарбаматы, полученные действием COS на диамины, нагревают в вакууме при т-ре $\leqslant 120°$ до прекращения выделения H_2S и затем при т-ре $> 200°$, в результате чего происходит образование полимера. Я. К.

20809 П. Способ получения метилольных и алкоксиметильных производных полиуреидополиамидов. Меламед (Process for preparing methylol and alkoxymethyl derivatives of polyureidopolyamides and resulting products. Melamed Sidney) [Rohm and Haas Co.]. Пат. США 2689239, 14.09.54

Смесь 1 моля алкиленполиамина и 1—3 молей ε-капролактама нагревают при 150—200° до образования растворимого продукта р-ции, который затем обрабатывают мочевиной при 110—160° до тех пор, пока кол-во выделившегося NH_3 составит $\geqslant 70\%$ от теоре-

ХИМ

тич. кол-ва. Полученный полиуреидополиамид обрабатывают формальдегидом. А. Ж.

20810 П. Способы получения полиалкоксисилоксанов (Processes for making organic polysilicates) [California Research Corp.]. Англ. пат. 716323, 6.10.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 4, 2780 (англ.)]

Полиалкоксисилоксаны, содержащие алкильные (арильные, алкарильные или аралкильные) группы, имеющие более 3 атомов C, образуются при этерификации $SiCl_4$ соответствующими спиртами или их смесями. После этерификации реакционная смесь обрабатывается низшим спиртом для удаления непрореагировавшего Cl, и продукт гидролизуется водой при т-ре, достаточной для омыления низших алкоксильных групп и конденсации образующихся оксипроизводных. Обработка низшим спиртом и гидролиз могут проводиться одновременно. Образующиеся продукты имеют меньшее кислотное число и лучшую стабильность. 365 *г* деканола (I), состоящего в основном из 2-этилоктанола и 2-бутилгексанола, прибавляется к 170 *г* $SiCl_4$ в течение 1 часа. Затем в смесь при охлаждении быстро вводится 200 *мл* 91%-ного изопропилового спирта, нагревается до 200° и введенный изопропиловый спирт отгоняется в течение 2—3 час. В остаток добавляется для удаления HCl 80—100 *мл* I, смесь кипятится и избыток I отгоняется. Выход составляет 75—90%, в зависимости от степени отгонки I. А. Ж.

20811 П. Полиорганосилоксановые композиции, содержащие этаноламин и перекись бензоила, и их производство. Перо, Дюмулен (Organo polysiloxane compositions containing an ethanolamine and benzoyl peroxide and their manufacture. Peyrot Pierre Pascal, Dumoulin Louis Jean) [Societe des Usines Chimiques Rhone Poulenc]. Пат. США 2707179, 26.04.55

Пресскомпозиция, не портящаяся при хранении, состоит из полиметил- или полиметилфенилсилоксановой смолы, содержащей 0,25—4% по крайней мере одного этаноламина и 1—6% (от веса смолы) перекиси бензоила. Отношение числа органич. радикалов к числу атомов Si в смоле лежит в пределах 1,4—1 к 1. Азот аминогруппы этаноламина может быть замещен только остатком этанола. Б. К.

20812 П. Обработка кремнийорганических смол. Кларк (Treatment of siloxane resins. Clark H. A.) [Dow Corning, Ltd]. Англ. пат. 699661, 11.11.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 3, 289 (англ.)]

Смолы, имеющие отношение R/Si = 0,9—1,8 (где R — алкил, арил, галоидированный арил или циклоалифатич. радикал) и содержание OH-групп $\geqslant$0,1%, нагреваются с SiO_2 ($\geqslant$0,005 вес. % от смолы), содержащей $\geqslant$1% OH-групп при т-ре $\geqslant$100° в течение $\geqslant$10 мин. А. Ж.

20813 П. Способ получения политиоацеталей. Шлак (Verfahren zur Herstellung von Polythioacetalen. Schlack Paul) [VEB Film- und Chemiefaserwerk Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 4976, 15.09.54

Политиоацетали получаются при взаимодействии димеркаптанов, содержащих $\geqslant$3 атомов в цепи между меркаптогруппами со сложными эфирами или ацеталями карбонильных соединений. Вместо ацеталей можно применять также смесь спиртов и альдегидов, а вместо димеркаптанов — сложные тиоэфиры летучих к-т. Применяемые ацетальные производные могут также иметь ф-лу XC(R′)(R″)SRSC(R′)(R″)X, где R — 2-валентный остаток предпочтительно линейного строения, R′ и R″— H, алкил, замещ. алкил или же R′ и R″ вместе — алкилен; X — остаток одноатомного спирта, меркаптана или летучей к-ты. Исходные продукты могут содержать группы, повышающие т-ру кипения, напр.—SO_2— или —CONH—, или группы, которые принимают участие в р-ции поликонденсации, напр. OH, NHR, COOH и т. п. Возможно также использование в качестве исходных продуктов линейных полимерных соединений с соответствующими концевыми группами. Р-ция проводится в присутствии кислых катализаторов (HCl) до получения полимеров требуемого мол. веса, причем в последней стадии можно применять также нелетучие катализаторы ($ZnCl_2$, $SnCl_2$, $FeCl_3$) и проводить процесс под вакуумом для удаления легколетучих побочных продуктов. В конце р-ции можно также вводить монмеркаптаны или их несимметричные ацетальные производные. При использовании ацеталей, содержащих алкоксигруппы, выделяющийся при р-ции спирт можно непосредственно отделять от выпадающего полимера. В качестве исходных соединений используются, напр. три-, пента-, гекса- и декаметилендимеркаптаны, политиоэфиры с меркаптогруппами по концам цепи, *п*-ксилилендимеркаптан, ди-(β-меркаптоэтил)-сульфон, N,N′-ди-(ζ-меркаптогексил)-диамид адипиновой к-ты и т. п. В качестве ацеталей используются, напр. диметилформаль, ацетондиэтилкеталь, метилендиацетат, простой хлорметилбутиловый эфир и т. п. Возможно также применение р-рителей (C_6H_5Cl, $HCON(CH_3)_2$ и т. п.). Напр., смесь 1 моля гексаметилендимеркаптана, 1 моля дибутилформаля и 1% безводн. $ZnCl_2$ нагревают 1,5 часа при 100—120°, 1 час при 120—140° и 30 мин. при 140—150°. Смесь расслаивается на два слоя и выделившийся бутанол отгоняется при ~140°. Для завершения р-ции нагревают ~30 мин. при 150—180° и 10 *мм* рт. ст. и для удаления катализатора смолу дважды расплавляют под слоем горячей воды. Получается коричневая смола с т. пл. 72—74°. Конденсация может быть проведена более глубоко, при нагревании полимера в вакууме до 180° с использованием в качестве катализатора 0,5% камфорсульфоновой к-ты или 0,4% бутансульфимида. Ю. В.

20814 П. Способ получения полимеров из высокомолекулярных соединений, содержащих гидроксильные группы, и титановых комплексов. Шмидт (Process of producing reaction products from higher molecular compounds containing hydroxyl groups and a titanium complex. Schmidt Fritz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2680108, 1.06.54

Высокомолекулярный полимер пространственного строения образуется при взаимодействии полиэфира, содержащего OH-группы (полученного при этерификации триметилолпропана адипиновой к-той), и стабилизированного комплексного титанового эфира, образующегося при взаимодействии тетрапропилового эфира титановой к-ты с ацетилацетоном. А. Ж.

20815 П. Получение термопластичных ароматических полифосфатов. Зенфтман (Preparation of thermoplastic aromatic polyphosphates. Zenftman Henryk) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. США 2674590, 6.04.54

Линейные термопластичные полифосфаты, стойкие к гидролизу и алкоголизу и не разлагающиеся при нагревании до ~300°, получаются нагреванием смеси эквивалентных кол-в *о*- или *п*-$C_6H_5C_6H_4OP(=O)Cl_2$ и гидрохинона или 4,4′-диоксидифенилоксида сначала при 100—180° в присутствии Sn в качестве катализатора и затем при 190—240° до образования смолы. Я. К.

20816 П. Смолообразные пиперидиновые производные (Resinous piperidine derivatives) [American Chemical Paint Co.]. Австрал. пат. 162382, 21.04.55

Способ произ-ва материалов, применяемых в качестве ингибитора, состоит в нагревании замещ. пиперидина ф-лы $R'C(=O)\overline{CHC(OH)(R')(CH_2)_2N(R)CH_2}$, где R — H, алкил, арил, или радикал ф-лы —

XUM

$CH_2CH_2C(=O)R'$, и R'— алкил, арил или арилалкил. Патентуется также продукт, получаемый в результате процесса, и способ травления металлов с применением этого продукта. С. Ш.

20817 П. Ацетилцеллюлоза, пластифицированная алкилбензолсульфамидом. Хенкель, Гюндель, Кирштaлер (Acetyl cellulose plasticized with an ankylbenzol-sulfamide. Henkel Konrad, Gündel Wolfgang, Kirstahler Alfred) [Henkel und Cie. G. m. b. H.]. Пат. США 2700617, 25.01.55

Композиция состоит из ацетилцеллюлозы и алкилбензолсульфамида, алкильная группа которого связана с бензольным ядром и содержит 6—16 атомов С. Я. К.

20818 П. Электроизоляционные композиции. Причард, Бернбаум (Electrical compositions. Prichard John H., Birnbaum Leo S.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 500820, 16.03.54

Термопластичные композиции с повышенными электрич. характеристиками состоят из пропионата целлюлозы (100 вес. ч.), содержащего 0,0—0,3 свободных ОН-групп на элементарное звено, и одного из пластификаторов, напр., моноамилнафталина (12,5 вес. ч.), диамилнафталина (20 вес. ч.) или частично гидрированной смеси изомерных трифенилов (до 35 вес. ч. от композиции). С. Ш.

20819. П. Способ вытягивания пленок из полимеров с пониженной термопластичностью (Verfahren zum Ziehen von Folien aus Kunststoffen mit geringer Thermoplastizität) [Siemens Schuckertwerke A.-G.]. Швейц. пат. 287314, 16.03.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 5, 1150 (нем.)]

Пленку из триацетата или ацетобутирата целлюлозы перед. формованием пластифицируют р-рителем, напр. метиленхлоридом или трихлорэтиленом. Я. К.

20820 П. Метод изготовления пластичной пробковой композиции. Эрлик (Method of making a plastic cork composition. Ehrlich Joseph R.) [Erko Process Co. Inc.]. Канад. пат. 497898, 24.11.53

Метод изготовления эластичной пластифицированной композиции из пробковой крошки (ПК) отличается тем, что зерна пробки покрывают составом, содержащим связующее, пластификатор и отвердитель. Состав содержит р-р неотвержденного зеина (I) (связующее) в безводн. алифатич. многоатомном спирте, который является пластифицирующим р-рителем для I, а также пластификатором для зерен пробки, адсорбирующих его на своей поверхности, и полимеры или соединения формальдегида (или ацетальдегида); I остается инертным по отношению к отвердителю при 25°. При нагревании ПК, покрытой указанным составом, до 100—170° под давлением, происходит разложение отвердителя с выделением формальдегида в кол-ве, достаточном для отверждения I. Алифатич. спирт должен иметь т-ру кипения не ниже 170° и быть достаточно нелетучим, чтобы почти полностью остаться в композиции во время ее нагрева. ПК перед нанесением связующего можно смачивать водой. Состав может также представлять собой р-р отверждаемого при т-ре I в безводн. пластифицирующем р-рителе (алифатич. многоатомные спирты) с т-рой кипения, превышающей т-ру отверждения I. Материал для отверждения можно нагревать токами ВЧ. М. Г.

20821 П. Пластификатор. Вагнер (Weichmacher. Wagner Hans) [Deutsche Gold-und Silber Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 908795, 8.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 227 (нем.)]

В качестве пластификаторов (для эфиров целлюлозы, поливинильных соединений, хлоркаучука, полибутадиенов, а также их сополимеров) патентуются ацетаты многоатомных спиртов, в которых центральный атом С несет по меньшей мере три метилольные группы: напр., диэтилиден-, дибутилиденпентаэритрит. Е. М.

20822 П. Способ переработки термопластичных продуктов полимеризации и конденсации. Цервек, Рейн, Шультис (Verfahren zum Verarbeiten von thermoplastischen Polymerisations- und Kondensationsprodukten. Zerweck Werner, Rein Herbert, Schultis Carl Theo) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 897011, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 17, 3811 (нем.)]

Диалкилцианамиды, у которых алкильные группы могут быть связаны между собой непосредственно или через гетероатомы (напр., диметил-,диэтил- или метилэтилцианамид, N-цианпирролидин, N-цианпиперидин, N-цианморфолин, N-циандибутиламин, N-цианметилбензиламин и др.), применяются в качестве р-рителей и пластификаторов для поливинилхлорида, полиакрилонитрила, поливинилкарбазола или полиуретанов. Я. К.

20823 П. Пластификаторы для пластмасс из суперполиамидов. Песта, Щастный (Weichmacher für plastische Massen aus Superpolyamiden. Pesta Otto, Stastny Fritz) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 896263, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 17, 3816 (нем.)]

В качестве пластификаторов для полиамидов применяются эфиры фосфорной к-ты и многоатомных фенолов, напр., пирокатехина, резорцина, гидрохинона, пирогаллола, флороглюцина или оксигидрохинона. Напр., 750 ч. суперполиамида (из 60% адипиновокислого гексаметилендиамина и 40% ε-аминокапроновой к-ты) растворяют в 3000 ч. горячего водн. метанола и р-р обрабатывают 250 ч. резорцинфосфата (полученного из 1 моля $POCl_3$ и 3 молей резорцина). Из пластифицированной смеси получаются прозрачные пленки, обладающие хорошей пластичностью, гибкостью, тепло- и водостойкостью. Я. К.

20824 П. Окрашенные порошкообразные высокомолекулярные соединения, например синтетическая смола, производные НК или СК и производные целлюлозы. Такесита (Colored and powdered highmolecular compounds, e. g. synthetic resin, natural or synthetic rubber derivatives, and cellulose derivatives. Takeshita Masaaki) [Dai Nissei Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 6189, 30.11.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 20, 12461 (англ.)]

1 ч. метилвиолета и 40 ч. порошкообразной виниловой смолы суспензируется в 100 ч. воды и к суспензии добавляется 1 ч. $(P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3)Na_2O_{12}W_4$ в 5 ч. воды. Получается порошок фиолетового цвета. С. Ш.

20825 П. Термо- и светостабильные композиции полимеров, содержащих галоид. Кеньон (Heat and lightstabilized halogen containing polymeric compositions. Kenyon Allen S.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2676940, 27.04.54

Композиции, устойчивые против обесцвечивания под действием света и тепла, состоят из галоидированного полимера и содержат в качестве стабилизатора 0,5—10 вес. % (от полимера) алифатич. ненасыщ. спирта, имеющего 10—18 атомов С и содержащего только этиленовые ненасыщ. связи. Возможно также использование смесей указанных спиртов. А. Ж.

20826 П. Стабилизаторы для поливинилхлорида и сополимеров, содержащих винилхлорид. Ньюби (Stabilizers for polyvinyl chloride and interpolymers containing vinyl chloride. Newby H.) [Chemische Werke Huls]. Англ. пат. 715202, 8.09.54 [Paint Manufact, 1955, **25**, № 1, 35 (англ.)]

Для предотвращения изменения цвета и т. д. в процессе нагревания поливинилхлорида и сополимеров,

содержащих винилхлорид, предлагается эпоксиарилмочевина ф-лы: $NH_2CONHROCH_2CHCH_2O$, где R — ароматич. радикал (напр., фенилен или нафтилен), который может иметь заместители. С. Ш.

20827 П. Способ стабилизации галоидосодержащих виниловых полимеров к действию тепла. Дух, Ленерт (Verfahren zur Wärmestabilisierung halogenhaltiger Vinylpolymere. Duch Max, Lehnert Helmut). Пат. ФРГ 7284, 31.05.54

К полимеру перед переработкой прибавляют 1—2% многоатомного алифатич. спирта, напр., этиленгликоля, глицерина, гексантриола. Стабилизующий эффект улучшается при введении очень малых кол-в (~0,01%) тиомочевины. Напр., 100 *кг* поливинилхлорида (характеристическая вязкость ~65) тщательно смешивается с 1 *кг* гексантриола и 10 *г* тиомочевины. Стабилизированный полимер может длительно перерабатываться при т-ре > 100°. М. А.

20828 П. Способ получения пластических масс (Procédé pour la préparation de masses plastiques) [Deutsche Gold- und Silber Scheideanstalt vormals Roessler]. Франц. пат. 1040305, 14.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 46, 10607 (нем.)]

В дополнение к герм. пат. 853482 патентуются пластмассы, представляющие виниловые смолы, содержащие помимо аминопластов, тонкоизмельченные минер. наполнители, в частности порошкообразный кварц. Виниловые смолы можно наносить слоями на основу и к различным слоям прибавлять различные кол-ва наполнителя. Я. К.

20829 П. Формовочные композиции, способ их изготовления и изделия из этих композиций. Линденфелсер, Килтау (Compositions pour moulage, procédé de production et articles moulés avec lesdites compositions. Lindenfelser Richard, Kilthau Martha K.) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1041476, 23.10.53 [Rev. gén. caoutchouc, 1954, **31**, № 4, 335 (франц.)]

Композиции для формования изделий с металлич. арматурой и обладающие большой стойкостью к растрескиванию и удару, хорошей эластичностью и светлой окраской, получаются при смешении эластомера (сополимера дивинила и акрилонитрила или стирола и изобутилена) со смолообразным продуктом конденсации CH_2O с аминотриазином (или бензогуанамином). Композиции применяются для формования изогнутых ручек для вилок. Я. К.

20830 П. Способ получения отверждаемых искусственных смол (Perfectionnements apportés aux matières plastiques thermodurcissables) [La Bakélite]. Франц. пат. 1028815, 28.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 27, 6116 (нем.)]

Пресспорошок с улучшенными электрич. свойствами получается путем смешения термореактивных смол (резола), 5—15% полимеров (полиэтилена, полифторэтилена, политрифторхлорэтилена, полиизобутилена), наполнителей, ускорителей и пластификаторов. Напр. 50 вес. ч. фенолформальдегидной смолы смешивается с 5 вес. ч. полиэтилена и 45 вес. ч. смеси слюды, кремневой к-ты, пластификатора и ускорителя. М. А.

20831 П. Пресскомпозиция из древесной муки «wallaba». Хессел, Канфилд (Wallaba woodflour molding composition. Hessel Frederick A, Canfield William B.) [Montclair Research Corp.]. Пат. США 2681893, 22.06.54

Процесс изготовления пластич. термореактивной композиции заключается в добавлении к древесной муке «wallaba» гексаметилентетрамина. Л. К.

20832 П. Гуттаперчеподобная композиция. Хефели (Guttaperchaartige Komposition. Haefeli Max) [Reinhard Staeger (Inh.)]. Пат. ФРГ, 895377, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 19, 4280* (нем.)]

Композиция состоит из: полученного путем переэтерификации смешанного эфира поливинилового спирта, низшей к-ты (напр., CH_3COOH) и меньшего кол-ва высшей (напр., стеариновой) к-ты; пластификатора (трикрезилфосфата) и сфероколлоидных высокомолекулярных в-в (напр., фенольных смол). Композиция может содержать до 75% наполнителей (мела, болюса, каолина) и применяется для изготовления литых изделий и пленок. Я. К.

20833 П. Способ производства электропроводящих запрессовок из пластиков (Methods of producing electrically conductive mouldings from plastics) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Англ. пат. 723598, 9.02.55 [Prod. Finish., 1955, **8**, № 4, 110 (англ.)]

Для изготовления электропроводящих запрессовок пластич. материал превращается в гранулы, которые покрываются электропроводящими в-вами (напр., осаждением из р-ра серебра, меди, никеля) или перемешиваются с графитом, металлич. пудрой и т. п. Материал затем прессуется при нагревании. Б. К.

20834 П. Способ изготовления контактных стекол из органических пластмасс (Verfahren zur Herstellung von Heftschalen aus organischen Kunststoffen) [Ludwig Schneider]. Пат. ФРГ 877952, 28.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2252 (нем.)]

Полиметакриловые эфиры, ацетилцеллюлозу или поливиниловые соединения заливают в растворенном или набухшем виде в плоские открытые формы, имеющие форму глаза, и после испарения р-рителя или в-ва, вызывающего набухание, соответственно обрабатывают склеральную часть. Я. К.

20835 П. Способ изготовления формованных изделий из самозатвердевающих литых смол. Якобс (Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus selbsthärtenden Gießharzen. Jacobs Theodor) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 910726, 6.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 702—703 (нем.)]

Для изготовления изделий литьем используются продукты конденсации 1,2-алкилениминов и эфиров ненасыщ. карбоновых к-т с многоатомными спиртами (*бис*-β-этилениминомасляногликолевый эфир), полиэфирные смолы или эпоксидные смолы. Литье осуществляется в формах, изготовленных из поливинилового спирта или покрытых им. Ю. В.

20836 П. Способ и приспособление для изготовления слоистых материалов (Verfahren und Vorrichtung zur Herstelung von Schichtkörpern) [Holoplast Ltd]. Пат. ФРГ 885153, 3.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2285—2286 (нем.)]

Разделительные прослойки между многочисленными слоями из волокнистого материала (бумаги, ткани, асбеста, фанеры, или стеклоткани) состоят из слабого, но гибкого материала, не абсорбирующего смол, в особенности во время обработки при повышенных т-ре и давлении, напр., из целлюлозы или гидратцеллюлозы толщиною 0,025—0,25 *мм*, фольги толщиною 0,025—0,013 *мм* или непластифицированного поливинилхлорида. Я. К.

20837 П. Слоистые материалы и способ их изготовления. Несс (Laminated structures and method of making same. Ness Arthur Bernard) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2673826, 30.03.54

Способ изготовления слоистого пластика состоит в том, что на поверхность материала на основе линейных полимерных терефталевых эфиров наносится дисперсия термореактивной фенолальдегидной смолы и сополимера бутадиена и акрилонитрила в органич. р-рителе, после чего р-ритель удаляется, поверхность, имеющая покрытие, соединяется с другой поверхностью

XUM

и пакет нагревается. Содержание фенолальдегидной смолы в клеящей композиции составляет 25—65% от общего веса смолы и сополимера. Б. К.

20838 П. Формование слоистых материалов на контактных смолах. Хилборн, Смит (Formation of laminates using contact resins. Hilborn Edwin H., Smith Carl F.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2710820, 14.06.55

Способ получения непрерывного слоистого материала на основе ткани, пропитанной р-ром контактной смолы, и дополнительного слоя заключается в укладке дополнительного слоя на вспомогательный сматываемый прокладочный лист, одностороннем покрытии этого слоя, уже имеющего покрытие с противоположной стороны, р-ром контактной смолы, укладке ткани на пропитанную сторону дополнительного слоя, формовании пакета, помещении пакета в условия, необходимые для отверждения смолы, и сматывании вспомогательного листа с отвержденного пакета. Б. К.

20839 П. Способ производства изделий на основе стеклянных волокон и полиэфирных смол (Production of glass fibre polyester resin products) [Atlas Powder Co.]. Англ. пат. 722292, 19.01.55 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 5, i808 (англ.)]

Сухие маты из стекловолокна, превращаемые при нагревании и давлении в прочные изделия, содержат 35—65 вес. % стеклянных волокон и 65—35 вес. % смолы. В качестве полиэфирных смол используются эфиры фумаровой к-ты и 2,2-ди-(4-оксипропоксифенил)-бутана или эфиры фумаровой к-ты и смеси двухатомных спиртов, состоящей из 50 мол. % 2,2-ди-(4-оксипропоксифенил)-пропана и 50 мол. % этиленгликоля. Полиэфирная смола содержит в качестве «сшивающего» в-ва 0—20 вес. % (желательно 10%) диаллилового эфира двуосновных органич. к-т (диаллилфталата). Отдельные листы из стеклянных волокон обрызгиваются с одной стороны диаллилфталатом, содержащим инициатор, а с другой стороны посыпаются порошкообразной полиэфирной смолой, которая плавится при ИК-облучении. Листы могут быть затем использованы для формования под давлением при нагревании. Б. К.

20840 П. Производство жестких неметаллических изделий слоистой конструкции. Уэринг (Manufacture of rigid non-metallic articles of laminar construction. Wareing R. I.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 714511, 1.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i645 (англ.)]

При изготовлении изделий, напр. обтекателей, несколько слоев обшивочного текстильного материала, пропитанного термореактивной смолой, укладываются на внешнюю и внутреннюю поверхность временного, предварительно отформованного из резины внутреннего слоя, смазанного, для избежания прилипания, альгинатом натрия. После отверждения обшивочного материала под давлением при нагревании, временный внутренний слой извлекается и заменяется постоянным. Б. К.

20841 П. Способ изготовления неметаллических труб. Богс (Process of making nonmetallic pipe. Boggs Herbert D.) [H. D. Boggs Co., Ltd]. Пат. США 2674557, 6.04.53

Способ произ-ва трубчатых изделий из слоистых волокнистых материалов со связующим состоит в том, что непрерывная полоса ткани пропитывается жидким термореактивным связующим, которое частично отверждается на пропитанной ткани в момент, когда ткань растянута, с образованием на ткани липкой поверхности. Ткань с частично отвержденным связующим сматывается в однослойную трубу, связующее отверждается, после чего наматывается второй слой ткани, связующее вновь отверждается, и цикл наматывания ткани и отверждения связующего повторяется до получения трубы желаемой толщины. Б. К.

20842 П. Способ получения изделий из термопластичных пенопластов (Process for producing cellular thermoplastic bodies) [Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G.]. Англ. пат. 716388, 6.10.54 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 1, 30—31 (англ.)]

Изделия из пенопластов с высоким об. весом, стабильно сохраняющие длительное время форму и размеры, получаются разрезанием пенопласта на тонкие слои, которые затем подвергаются термообработке для удаления газа. При этом происходит усадка материала и увеличение об. веса от 0,05 до 0,25. Б. К.

20843 П. Производство изделий из пенопластов на основе термопластичной смолы (Process of producing a closed-cell cellular thermoplastic resin article) [Lonza Electrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G.]. Англ. пат. 724267, 16.02.55 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 5, 208 (англ.)]

Для изготовления изделий из пенопласта, имеющих негладкие стенки, давление газа в ячейках предварительно отформованного из пенопласта изделия делается ниже атмосферного, в результате чего последующее действие атмосферного давления частично разрушает ячейки и вызывает на стенках пенопласта появление морщин. Б. К.

20844 П. Способ производства пористых материалов или формованных изделий из полимеров (Procédé pour la fabrication de masses ou d'objets moulés poreux au moyen de polymères) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1026615, 29.04.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 34, 7753 (нем.)]

Способ состоит в полимеризации мономеров или их р-ров совместно с порообразователем, который разлагается в полимере с образованием пор. Можно также сначала завершить полимеризацию, потом измельчить полимер и формовать его в смеси с порообразователем. Так, смесь (в ч.) 160 полистирола, 240 стирола, 35 азодиизобутиронитрила и 3,5 перекиси бензоила выдерживают в форме 6 дней при 25°, после чего нагревают полимер 1 час при 112°. Я. К.

20845 П. Катионообменная смола. Мисоно, Йосикава (Cation-exchange resin. Misono Akira, Yoshikawa Sadao). Япон. пат. 2245, 20.05.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 8, 4730 (англ.)]

100 *г* (*м*-$HOC_6H_4SO_3)_2Mg$ обрабатывают 275 *г* 10%-ного р-ра NaOH, отфильтровывают $Mg(OH)_2$, фильтрат обрабатывают 110*г* 37%-ного CH_2O, смесь нагревают 5 час. при 90—95° и 18 час. при 105—110° и затвердевший продукт р-ции обрабатывают 1 *л* 10%-ной HCl; получают гранулированную смолу с катионитной емк. 0,00375 моля соли на 1 *г* смолы. Я. К.

20846 П. Анионообменные смолы из аминированного алкиленарилацетилена. Д'Алельо (Anion-exchange resins from an aminated alkylene aryl acetylene. D'Alelio Gaetano F.) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2670335, 23.02.54

Неплавкая, нерастворимая смола, полученная полимеризацией арилацетиленового углеводорода, содержит в своем составе группы ф-лы —A—N(R)$_3$OH, где A — алкилен, a R — алкил или аралкил. М. Л.

20847 П. Восстановление анионообменных смол. Гилвуд (Anion exchange resin restoration process. Gilwood Martin E.) [The Permutit Co.]. Пат. США 2702795, 22.02.55

Процесс восстановления высоких значений основности анионообменных смол, имеющих активную анионообменную группу замещ. низшими алкоксигруппами — четвертичное аммониевое основание и частично потерявших в результате длительной работы и многократного восстановления свою активность, отличается

тем, что потерявшая активность смола контактируется с низшим алкиленгалоидгидрином (алкиленхлоргидрином, алкиленбромгидрином). А. Ф.

20848 П. Способ получения слоистых изделий с использованием термопластичных клеевых покрытий. Пулман, Ритсон (Method of laminating using thermoplastic adhesive surface coating and articles produced thereby. Pullman Joseph C., Ritson Daniel D.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2708650, 17.05.55

Для склейки двух инертных элементов на поверхность одного из элементов наносится горячий расплавленный полимер, поверхность охлаждается до потери липкости, вновь нагревается до 93—149° для придания липкости покрытию, после чего два склеиваемых элемента контактируются в течение времени, необходимого для активации и отверждения клеевого слоя с образованием прочной склейки. Полимер, имеющий средний мол. в. 800—2500, получается при взаимодействии взятых в стехиометрич. отношении насыщ. алифатич. дикарбоновой к-ты с прямой цепью, содержащей не менее 4 атомов C, и соединения ф-лы $HO(C_nH_{2n})\cdot CH_2OH$, где n—целое число в пределах 1—3, или моноэтаноламина, 1-амино-2-оксипропана, 1-амино-3-оксипропана, 1-окси-2-аминопропана, 1-амино-2-оксибутана, 1-амино-3-оксибутана, 1-амино-4-оксибутана, 1-окси-2-аминобутана, 1-окси-3-аминобутана, 1-окси-2-метил-3-аминопропана. Б. К.

20849 П. Способ склеивания полиакрилатов или полиметакрилатов. Риттер (Verfahren zum Verkleben von Kunststoffteilen aus Polyacryl-bzw. Polymethacrylderivaten. Ritter Hans) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 898515, 30.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 17, 3813 (нем.)]

В качестве клея для акрилатов используются модифицированные этиленимидной смолой полимеры ненасыщ. сложных эфиров в смеси с небольшим кол-вом отвердителя, напр., эфира H_2SO_4. Клей применим для склейки электрич. аппаратуры, напр. катушек, коробок для электрич. катушек, и. т. п. Я. К.

20850 П. Композиция для соединения труб. Симор, Паско (Pipe jointing composition. Seymour Raymond B., Pascoe Walter R.) [The Atlas Mineral Products. Co.]. Пат. США 2675365, 13.04.54

Композиция состоит из 30—70 вес. ч. термопластичной углеводородной смолы — продукта полимеризации крекингкеросинов с т. пл. 65—125° и уд. в. 1,05—1,22 при 25° и 70—30 вес. ч. смеси из 2,5—25% сажи или шиферной муки и 75—97,5% SiO_2, большая часть которой имеет тонину помола более 200 меш, а вся SiO_2 в целом — более 80 меш. Я. К.

20851 П. Электроизолирующий материал для конденсаторов. Кларк (Elektrischer Isolierstoff, insbesondere zur Verwendung bei elektrischen Kondensatoren. Clark Frank M.) [Allgemeine Electricitäts-Ges]. Пат. ФРГ 909712, 22.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 50, 11511 (нем.)]

Изолирующий материал для электроконденсаторов получают из галоидопроизводных полифенильных соединений (хлордифенила) и нитрованного многоядерного ароматич. углеводорода (нитродифенила), напр. из смеси 75—25% пентахлордифенила и 25—75% *о*-нитродифенила. Ю. В.

20852 П. Законцовка электрических кабелей (Terminations for electric cables) [Telegraph Construction and Maintenance Co., Ltd]. Англ. пат. 724688, 23.02.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 6, 245 (англ.)]

Законцовка состоит из электроизоляционного материала (полиэтилена, эпоксидной смолы или воска), напрессованного на открытую часть изоляции проводника и прикрывающего конец металлич. экрана или отлетки. Б. К.

20853 П. Электрический конденсатор. Вестерман (Elektrischer Wickelkondensator. Westermann Wilhelm). Пат. ФРГ 874046, 20.04.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 28, 6308 (нем.)]

Наружные концы бумажных прокладок конденсатора обертываются водонепроницаемой (полиэтиленовой или полиизобутиленовой) пленкой, которая затем герметически заваривается. Я. К.

20854 П. Машина для изготовления лент из синтетической смолы, наполненной пробкой или кожей. Мьеж (Machine pour la fabrication de bandes en matière plastique synthétique, notamment en composition contenant dy liège on du cuir. Miege G.), Франц. пат. 1075423, 15.10.54 [Teintex, 1955, **20**, № 5, 399 (франц.)]

Машина представляет непрерывно движущуюся через туннельную печь бесконечную ленту, на которую из загрузочной воронки поступает слой пластич. композиции, которая при прохождении через печь нагревается, а потом вальцуется до желаемой толщины. Я. К.

20855 П. Приспособление для изготовления эластичных емкостей из синтетического пластического материала (Devices for manufacturing flexible containers from synthetic plastic materials) [Unitubo Soc. An.]. Англ. пат. 695904, 19.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 7, ii 137 (англ.)]

Приспособление для произ-ва эластичных емкостей состоит из охватывающего узла, свободно связанного с арматурой цилиндрич. полости, охватываемого узла и муфты, которая движется в нем. Охватываемый узел и муфта имеют каналы для охлаждения. Муфта также связана с арматурой на цилиндре. Все узлы легко могут быть собраны и точно совпадают с цилиндром. Между охватываемым узлом, который начинается от муфты в цилиндре, и внутренней стенкой цилиндра и охватывающего узла имеется пространство, в которое вводится под давлением термопластичный материал. Б. К.

См. также: 18847, 19435—19437, 19440—19448, 19450—19465, 19467, 21353, 21385

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

20856. Основы защитных покрытий для промышленности Юга. Симор (Protective coating fundamentals for southern industry. Seymour Raymond B.), Southern Chem. Ind., 1954, **6**, № 1, 6, 7, 8, 11, 12 (англ.)

Условно принято, что покрытие, стойкое к воздействию атмосферы, напряжениям и ударам, абразивам, нагреву, воде, солям, р-рителям, щелочам, к-там и окислению, имеет 100 баллов (по 10 баллов на каждое из 10 перечисленных воздействий). Приведена таблица оценки (в баллах) стойкости наиболее употребительных пленкообразующих к каждому воздействию в отдельности и суммарно. Суммарная оценка для неопрена 88, виниловых смол 87, сарана (сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом) 81, эпоксидных смол 80, хлоркаучука 78, сополимеров стирола (с бутадиеном и др.) 77, фурановых смол 75, фенольных смол 75, алкидных смол 63, асфальтов 60, покрытий на масляной основе 43. При выборе покрытия на те из них, которые имеют в отношении большинства воздействий менее чем по 6 баллов, полагаться не следует; так, напр., эпоксидные, фурановые или фенольные покрытия, хотя и стойки к действию р-рителей, но не пригодны там, где покрытая поверхность подвергается при эксплуатации расширению, вибрации или ударам. Нельзя рекомендовать покрытие спец. назначения,

если по отношению к главному требованию оно имеет оценку ниже 8. Таким образом, если главным требованием является абразивостойкость, то единственным подходящим пленкообразующим является неопрен. Покрытия с суммарной оценкой ниже 75 могут быть рекомендованы лишь в тех случаях, где требования, которым они не удовлетворяют, не имеют значения. Приведена краткая характеристика материалов, изготовляемых на основе пленкообразующих, указанных в таблице стойкости. М. Г.

20857. Термостойкость лаков и красок. Рабате (Les vernis et peintures et les problèmes de chauffage industriel. Rabate Jean-Louis), Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 3, 212—217 (франц.)

Обзор работ с характеристикой пигментов и пленкообразующих, стойких к действию высоких т-р; излучающей способности накрасок; окраски радиаторов и трубопроводов; лакокрасочной термоизоляции резервуаров с жидкими углеводородами. М. Г.

20858. Проблемы связующего. Беррилл (Vehicle problems. Burrell Harry), Paint and Varnish Prod., 1954, **44**, № 11, 68—69 (англ.)

Обзор связующих на основе синтетич. (алкидные, эпоксиполивиниловые) смол, применяемых для покрытия промышленных и бытовых объектов. Т. Ф.

20859. Практические замечания по применению и переработке штамповочных лаков. Шейфеле (Praktische Winke für die Anwendung und Verarbeitung von Stanzlacken. Scheifele Bernhard E. H.), Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 2, 37—39 (нем.)

Практические замечания по окраске листового металла (белая или черная жесть, алюминий), подвергаемого в дальнейшем обработке на штампах. Описаны требования, предъявляемые к штамповочным лакам, подготовка поверхности, лакировка и условия сушки покрытий. Н. А.

20860. Декоративные лаки. Бернхард (Effektlacke. Bernhard Paul), Ind. vernice, 1954, **8**, № 12, 321—323 (нем.)

Описаны различные виды декоративных лакокрасочных покрытий: типа «мороз», морщинистые, трескающиеся, образующие паутинные и снежные узоры. Н. А.

20861. Эфиры жирных кислот и эпоксидных смол. Нарракотт, Нильсен (Fettsäureester von Epoxydharzen. Narracott E., Nielsen J.), Fette und Seifen, 1954, **56**, № 2, 92—96 (нем.)

Этерификация эпоксидных смол (ЭС) жирными к-тами осуществляется обычными методами в атмосфере инертного газа. ЭС, используемые для этих целей, имеют мол. вес в пределах 470—3750. Оптимальная т-ра этерификации к-тами льняного масла равна 260°, к-тами касторового масла 240°. Лучшие лаки получаются при использовании ЭС «Эпикот-1004». При неполной этерификации эфиры жирных к-т ЭС хорошо совмещаются с мочевиноформальдегидными и меламиновыми смолами. Кол-во вводимой меламиновой смолы для лаков горячей сушки колеблется в пределах от 10 до 30%. Модификация меламиновой смолой повышает растворимость лаков, улучшает твердость и прочность пленки. С увеличением степени этерификации растет водостойкость пленок, но уменьшается щелочестойкость. Для лаков холодной сушки оптимальное кислотное число равно 5. Лаки пигментируются обычными методами. Для ускорения высыхания лаков применяются сиккативы — нафтенат кобальта (при холодной сушке — 0,04%, при горячей сушке — 0,02%). ЭС хорошо модифицируются натуральными смолами. Для некоторых целей применяются смешанные эфиры к-т касторового, соевого и кокосового масел. Б. К.

20862. Алкидные смолы для виниловых лаков. Грапп (Navy experiments with alkyd resins for vinyl finishes. Grupp George W.), Organ. Finish., 1954, **15**, № 11, 16 (англ.)

Испытаны на совместимость с виниловыми смолами и стойкость к соленой воде алкидные смолы на глицерине (I) [при дозировке фталевого ангидрида (II) от 24 до 34%], на пентаэритрите (III) [при дозировке II 24—26%], на смеси (IV) сорбит-глицерин (1 : 1) [при дозировке II 24—28%], на смеси пентаэритрита с глицерином и этиленгликолем (V), а также эпоксидные смолы (VI). Установлено, что у I совместимость с виниловыми смолами увеличивается до дозировки II в 28% и далее уменьшается, стойкость к соленой воде у I с различными жирными к-тами возрастает до дозировки II в 30% и далее падает (исключение составляют рецептуры с 50% льняного и 50% дегидратированного касторового масла, в которых стойкость к солевым р-рам остается постоянной при дальнейшем росте дозировки II); стойкость к соленой воде понижается в ряду VI (отличная стойкость) → III → IV → I → V (стойкость недостаточно удовлетворительная). Антикоррозионная стойкость при наружной экспозиции у III с 24—26% II и у IV больше, чем у I с 28% II. Заключено, что III более химстойки, чем I; максим. стойкость I достигается при дозировке II в 30%; алкидные смолы на дегидратированном касторовом масле дают лучшие результаты при меньших дозировках II. Л. П.

20863. Акрилаты. Аллин (Acrylics. Allyn Gerould D.), Paints and Varnish Prod., 1954, **44**, № 11, 36—37, 135 (англ.)

Пленки полимеров акриловых и метакриловых эфиров обладают прозрачностью, способностью быстро высыхать, эластичностью и хим. стойкостью. В зависимости от взятого мономера может быть получен ряд полимеров с различными свойствами. Нанесение покрытий производится распылением, окунанием, кистью. Кроме р-ров акриловые смолы могут также быть в виде эмульсий. Эмульсии применяются для окраски жилых помещений и т. д. Они могут наноситься на свежую штукатурку. В последнее время акриловые лаки применяются как грунтовка для автомобилей, с добавлением небольших кол-в нитрита или бихромата натрия, для защиты против коррозии. Т. Ф.

20864. Эмульсионные краски на основе синтетических смол. Мейн (Synthetic resin emulsion paints. Mayne J. E. O.), Amer. Paint. J., 1954, **39**, № 9-D 40 (англ.)

Применяются эмульсионные краски из других синтетич. смол: полибутилметакрилата, полистирола, сополимеров стирола и бутадиена, стирола и метакрилата, но они не обладают такими хорошими пленкообразующими св-вами и текучестью, как эмульсии поливинилацетата. Хорошую эластичную пленку дают эмульсии сополимеров поливинилацетата, так как в них происходит внутренняя пластификация поливинилацетата другим мономером. Т. Ф.

20865. Полистирольные латексы в составе эмульсионной краски. Тейлор (Polystyrene latices in emulsion paint formulation: post-plasticised systems. Taylor H.), J. Oil and Colour. Chemists' Assoc., 1954, **37**, № 406, 174—193 (англ.)

Рассмотрены свойства и методы изготовления полистирольных латексов, служащих для изготовления водоэмульсионных красок, но способных, в отличие от стирольно-бутадиеновых и поливинилацетатных латексов, образовывать пленку лишь при добавлении пластификатора. Эмульгаторами служат нейтр., электроотрицательные и щел. материалы, напр. щелочи, мыла, неионные и анионные в-ва, хорошо совместимые с латексом. Введение пластификатора целесообразно

производить не в процессе полимеризации, а при изготовлении водоэмульсионных красок, так как это дает возможность варьировать кол-во и тип пластификатора. В состав красок помимо латекса входят: пластификаторы (I), способствующие пленкообразованию; пигменты и наполнители (II); защитные коллоиды (III), стабилизирующие краску и улучшающие ее водостойкость и внешний вид; в качестве вспомогательных материалов, кроме того, могут входить в-ва, препятствующие загниванию казеина (IV) и коррозии красочной тары (V), в-ва, диспергирующие и смачивающие пигменты (VI), антивспениватели (VII) и загустители (VIII). Рекомендуются в качестве I — сложные эфиры (дибутил- и диоктифталаты, трикрезилфосфат) или хлордифенилы; II — белые и цветные пигменты и наполнители; III — казеин или карбоксилсодержащая смола «Lustrex X820»; IV — Na-пентахлорофенолят (~0,2% от веса всей краски); V — Na-бензоат; VI — смесь монолаурата полиэтиленгликоля 400 с вторичным алкилсульфатом (вес. соотношение 7 : 3); VII — сосновое масло, циклогексанол, некоторые кремнийорганич. соединения; VIII — щел. соли полиакриловой и полиметакриловой к-т, карбоксиметилцеллюлоза, бентонит, альгинаты, камеди. Применения VII следует избегать, т. к. это может разрушить эмульсию; введение VIII в больших кол-вах ухудшает водостойкость красочной пленки. Указано, в каком виде, кол-ве и в какой последовательности следует вводить в краски отдельные компоненты. М. Г.

20866. Некоторые общие замечания о минеральных белых пигментах. Шаррен (Quelques mots d'ensemble sur les blancs minéraux. Charrin V.), Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 7, 574—576 (франц.)

Краткая оценка свойств, преимущественно белизны и пригодности для изготовления красок, природных и искусств. минер. продуктов белого цвета — кальциевых, бариевых, алюминиевых, магниевых, кремниевых, а также белил цинковых, сурьмяных, титановых. Перечислены другие виды белил: оловянные (двуокись олова), висмутовые, марганцевые (гидратированный карбонат, получаемый осаждением). М. Г.

20867. Получение ультрамарина из местного материала. Ло Ик Хван (군청 제조에 관한 연구. 로익화), 조선 민주주의 인민공화국과학원 학보, Чосо̌н Минчучуый инмин конъхвагук квахакуон хакбо, Вестн. АН Корейской НДР, 1954, № 4, 61—66 (кор.)

Для получения ультрамарина использовался каолин (состав: SiO_2 50,70%, Fe_2O_3 0,12%, Al_2O_3 35,12%, $CaCO_3$ 1,25%, MgO 0,26%), бикарбонат, сера и древесный уголь. Лучшие результаты получаются при прокаливании 10 *г* каолина, 17 *г* бикарбоната, 7 *г* серы и 3 *г* угля. Время прокаливания при 730° зависит от размера фарфорового тигля. Син Бен Дон

20868. Органические пигменты и их промышленное применение. Цани (I pigmenti organici nelle applicazioni industriali. Zani V.), Ind. vernice, 1954, **8**, № 12, 315—320 (итал.)

Рассмотрены свойства органич. пигментов. Пигменты разделяются на пигментные лаки (кислые или основные красители, осаждаемые солью металла или растворимые антрахиноновые красители, адсорбированные на субстрате) и пигментные красители (азокрасители, лишенные SO_3- и COOH-групп). Рассмотрена связь хим. строения с цветом (влияние сложности молекулы и катиона в лаке), светоустойчивостью (причины выцветания азокрасок, влияние введения сложных групп в молекулу), устойчивостью к маслам и р-рителям (с увеличением размеров молекулы она обычно растет). З. Б.

20869. Пигменты и лаки. Даутер, Гарда (Pigmenty i laki. Dauter W., Garda C.), Chemik, 1954, **7**, № 10, 277—278 (польск.)

Приведена характеристика органич. пигментов и лаков и даны ф-лы их хим. строения. Перечислен ряд марок пигментов и лаков, выпускаемых польской пром-стью: ганза желтый Г, оранжевый резаминовый прочный, оранжевый лаковый RO, литоль красный R, RBKX, RCKX, литоль рубин ВК, литоль шарлах, лак-бордо, пигмент зеленый В. Л. П.

20870. Фталоцианины в типографских красках. Пермут (The phthalocyanines in printing inks. Permut Aaron), Amer. Ink. Maker, 1953, **31**, № 9, 40—41, 69 (англ.)

Приведены исторические сведения об организации выработки фталоцианинов, указаны сырье и технология произ-ва, мероприятия по получению частиц с мягкой структурой, по устранению тенденции к кристаллизации и к флоккуляции частиц. Перечислены свойства фталоцианинов, существенные для отдельных видов красок, применяющихся для печати. М. Г.

20871. Новая противоплесневая краска. Джонсон (New paint eliminates mildew. Johnson Fred D.), Canad. Bever. Rev., 1954, **24**, № 1,49, 50, 52

Описаны свойства новой краски, предназначенной для борьбы с плесенью в молочных. Состав краски не указан. М. Г.

20872. Применение огнестойких красок. Женен (L'emploi des peintures dans la lutte contre l'incendie. Génin G.), Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 4, 305—310 (франц.)

Для защиты дерева от воспламенения можно пользоваться красками, образующими пленку, которая при нагреве сначала вспучивается, а затем образует слой продуктов сгорания, защищающий волокна целлюлозы от действия огня. Механизм действия красок заключается в том, что в них содержится компонент, связывающий летучие продукты деструкции целлюлозы с образованием нелетучих промежуточных соединений, вступающих затем в каталитич. р-ции дегидратации с образованием углеродных остатков и воды. Краски содержат аминоальдегидную смолу, аммонийную соль многоосновной к-ты, пигменты, смягчитель. Можно пользоваться также сочетанием параформальдегида, мочевины и фосфата аммония. Для улучшения водостойкости в краски добавляют небольшое кол-во силиконовых смол. В целях предохранения сталей от разогрева и потери ими в связи с этим прочностных свойств применяют огнеупорные атмосферостойкие теплоизоляционные мастики, наносимые шпателем или другими способами слоем в несколько *мм*. Мастики обладают низкой теплопроводностью и, кроме того, при нагреве разлагаются с выделением инертных газов — хлористого водорода, аммиака, углекислоты, сернистого ангидрида или водяного пара — понижающих конц-ию кислорода, поддерживающего горение. Мастики содержат минер. в-ва различного назначения: а) газообразующие — карбонаты кальция, магния, цинка, доломит, сульфат бария; б) содержащие кристаллизационную воду — асбест, вермикулит, глина, в) обладающие теплопроводностью — асбест, диатомит, минер. и стеклянная вата, вермикулит; г) плавни, дающие стеклообразные продукты — стекловолокно, силикат свинца, соединения бора; д) термостойкие пигменты — окислы сурьмы, сернистая сурьма, окиси мышьяка и висмута. Связующее в мастиках представляет собой р-ры органич. в-в, разлагающихся при нагреве с газовыделением. Такими в-вами являются полимеры и сополимеры винилхлоридов, полимеризованный хлоропрен (неопрен), аминоальдегидные смолы, галоидированные натуральные и синтетич. каучуки, нафталин, дифенилы, углеводороды. В качестве пла-

XUM

стификатора применяют фосфаты и галоидированные минер. масла. Скорость газообразования можно регулировать введением стабилизатора. Мастики могут найти также применение для защиты дерева, фиброцементных и металлич. плит, железнодорожных шпал, днищ автомашин, служащих для перевозки взрывчатых и других горючих материалов, а также для предупреждения конденсации влаги на внутренней поверхности металлич. крыш, уменьшения передачи шума защиты внутренней поверхности бетонированных силосных ям от действия плесени и грибков. Перечислены дальнейшие задачи в области огнестойких покрытий и намечены пути их решения. М. Г.

20873. Пинитовые и квебрахитовые эфиры жирных кислот льняного масла. Рейнек, Брайс (Pinitol and quebrachitol esters of linseed fatty acids. Rheineck A. E., Brice R. M.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 7, 306—311 (англ.)

Исследованы свойства масел, полученных этерификацией жирных к-т льняного масла циклич. спиртами—пинитом (I) и квебрахитом (II), представляющими собой изомерные производные инозита (его монометиловые эфиры). Параллельно испытывались аналогичные эфиры моно-, ди-, и трипентаэритрита, глицерина, эритрита и инозита. Установлено, что I и II этерифицируют жирные к-ты льняного масла со скоростью несколько меньшей, чем глицерин, и большей, чем инозит. Скорость этерификации, физ. и хим. свойства, способность высыхать у I и II почти одинаковы. Значение вязкости неуплотненных эфиров циклич. спиртов при измерении в одинаковой стадии полимеризации соответственно выше, чем у эфиров пентаэритрита. Эфиры I и II высыхают приблизительно с той же скоростью, что эфиры монопентаэритрита, и немного медленнее эфиров дипентаэритрита. По твердости пленки аналогичны пленкам эфиров трипентаэритрита. Термич. уплотнение эфиров I и II уменьшает скорость их высыхания, в противоположность эфирам пентаэритрита, сушка которых ускоряется после подобной обработки. М. Г.

20874. О набухаемости масляных пленок в зависимости от наличия конъюгированных или изолированных связей масла. Микуш, Мебес (Über das Quellverhalten von Konjuen- und Isolenölen. Mikusch J. D. v., Mebes K.), Farbe und Lack, 1955, **61**, № 1, 9—16 (нем.)

Приводятся данные о влиянии конъюгированных связей масла на набухаемость пленки (П). П изомеризованного льняного масла за 96 час. набухает в такой же степени, как и П сырого льняного масла за 12 час. Привес П чистого льняного масла (конъюгированных связей 0%) составляет 190% (за 3,5—4 дня), затем понижается на 15—20% и снова резко повышается, достигая 300%. П масел с 45,8%, конъюгированных за 4 дня, показали привес только на 100%. П льняного масла в воде частично растворяются (потеря в весе 7,6% за 10 дней набухания), в то время как П изомеризованного льняного масла за тот же период дают 0,15% потерь в весе. Для дегидратированного касторового масла (29,6% конъюгированных двойных связей) максим. набухание составляет ~110%, с последующей довольно значительной потерей в весе П. П древесного масла (67% конъюгированных тройных связей) настолько сильно теряют в весе, что привес наблюдается только в начале набухания. Установлено влияние меди, латуни на замедление высыхания всех П на маслах с конъюгированными связями. Н. А.

20875. Успехи в химии металлических мыл. Скеллон, Тейлор (Progress in the chemistry of metallic soaps. Skellon J. H., Taylor J. H.), Paint Manufact., 1954, **24**, № 7, 219—223 (англ.)

Мыла тяжелых металлов применяются в качестве катализаторов процессов оксидации, полимеризации, высыхания, как стабилизаторы эмульсий, моющие и смачивающие в-ва; кроме того, их употребляют для придания тканям водостойкости, при аппретировании, как матирующие и противомелящие средства, в произ-ве фунгицидов, дезинфекционных составов, необрастающих красок и при хим. анализах. Описаны методы получения мыл следующими способами: обменной р-цией солей тяжелых металлов с предварительно полученными мылами щел. металлов; взаимодействием окислов, гидроокисей и солей металлов с жирными к-тами; электролитич. способ. Приведен обзор работ с характеристикой мыл отдельных металлов, а также их свойств — растворимости, способности плавиться, каталитич. действия. М. Г.

20876. Зависимость между содержанием свободных жирных кислот и температурой плавления стеаратов металлов. Стампф (Comparison of free fatty acid content and melting point determination of metallic stearates. Stumpf Martin L.), Amer. Paint. J., 1953, **38**, № 15, 60, 62, 64, 66, 68 (англ.)

Определялись т-ры плавления и размягчения стеаратов лития, щел.-зем. и тяжелых металлов, изготовленных путем омыления 98%-ной стеариновой к-ты (СК) или одного из трех более низкосортных продуктов, содержащих 43, 46 и 49% СК. У полученных стеаратов варьировалось содержание свободной СК, причем установлено: чем ниже содержание СК в стеарате, тем выше его т-ра плавления; чем выше в технич. продукте, применяемом для омыления, содержание СК, тем выше т-ра плавления стеарата; расхождения, получавшиеся ранее, между значениями т-ры плавления или размягчения одного и того же стеарата, определявшимися разными исследователями, можно отнести за счет различия кислотности этого стеарата и степени чистоты СК, применявшейся при омылении. М. Г.

20877. Покрытия металлов пластическими массами методами распыления и печной обработки.— (Kunststoffüberzüge auf Metall durch Sprißen und Ofentechnik.—), Österr. Plastic-Rundschau, 1955, № 1/2, 6—7 (нем.)

Краткий обзор метода огневого покрытия металлов полиэтиленом, найлоном, тиоколом, шеллаком, эпоксидными смолами с применением спец. распылителей и краткие сведения о применении масляных лаков для покрытия металлов. Е. Х.

20878. Успехи лакировки в промышленности. Рюб (Fortschritte im industriellen Lackierbetrieb. Rüb Friedmund), Werkstatt und Betrieb, 1954, **87**, № 5, 219—221 (нем.)

Кратко описаны краскораспылительные автоматы (для лакировки консервных банок и др.); краскораспыление в электрич. поле; электрич. краскораспылители, работающие без сжатого воздуха или двигателя, которые можно включить в любую осветительную электросеть (вес их равен 900 *г*, потребление тока — 30 *вт*) и которые приводятся в действие электромагнитным поршневым насосом. М. Г

20879. Окраска зданий. Рик (Der Bauwerksanstrich. Rick Anton W.), Dtsch. Farben-Z., 1954, **8**, № 3, 91—94 (нем.)

Указывается, что покрытия для внутренней окраски стен должны быть паронепроницаемыми, а покрытия для наружной окраски могут быть паропроницаемыми, но должны быть водостойкими. Стены должны обладать пористостью и способностью пропускать воздух. Описаны некоторые методы испытания строительных красок. Н. А.

20880. Бензостойкие эмали для топливных баков автомобилей. Лебедев В. И., Автомоб. и тракт. пром-сть, 1955, № 1, 23—26

Описаны способы защиты лакокрасочными материалами бензобаков из черного металла от коррозии, вызываемой действием бензинов (обычного и этилированного), содержащих воду. В качестве лакокрасочных материалов для этой цели применяются смоляные композиции из мочевиноформальдегидных, резиловых и алкидных смол, дюрофенов, содержащие железный сурик. Сушка покрытий производится при 120—180°. Описан способ технологич. обработки стальных труб для бензобаков теми же материалами. Н. А.

20881. Ремонтная окраска. Л о у э р и (Diagnosing «skin» aliments. L o w e r y E. M.), Southern Automat. J., 1953, **33**, № 9, 86—87, 110 (англ.)

Кратко описаны правила подготовки поверхности перед восстановлением окраски, процесс перекраски, дефекты, которые могут быть при этом — вспузыривание, меление, образование сетки и растрескивание, отслаивание, образование на пленке как бы булавочных уколов, сморщивание, вспучивание, образование «апельсиновой корки». Указаны причины дефектов и методы их устранения. М. Г.

20882. Техника анализа лаковых смол. П о л у ц ц и (Tecniche analitiche nelle resine per vernici. P o l u z z i A m l e t o), Ind. vernice, 1954, **8**, № 3, 61—66; № 4, 93—97; № 6, 147—152; № 7, 175—181 (итал.)

Приведены обзоры: в № 3 методов анализа важнейших лаковых смол. Библ. 20 назв.; в № 4 по вопросам изучения методики определения т-ры плавления, мол. веса и др. На примере резинатов и эфиров канифоли описана методика определения кислотного числа, коэфф. омыления и др. Библ. 9 назв.; в № 6 по вопросам анализа лаковых смол-фенольных и малеиновых (модифицированных и немодифицированных) и алкидных (глифталевых и др.). Библ. 12 назв. В № 7 описана методика анализа лаковых смол (алкидных, содержащих стирольную группу, а также различных виниловых смол) по Каппельмейеру. Библ. 12 назв. И. З.

20883. Рациональная классификация красок. Десятичная трехцветная система А. Марнье-Лапостолль. Д е р и б е р е (Un essai de classification rationelle des couleurs. Le système trichromatique décimal de M. A. Marnier-Lapostolle. D é r i b é r é M.), Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 8, 645—647 (франц.)

Краткое изложение содержания работы Марнье-Лапостолль, посвященной описанию десятичной трехцветной системы и сравнению ее с другими системами классификации красок. М. Г.

20884. Измерение и контроль вязкости.— (Mesure et controle des viscosités.—), Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 8, 657—658 (франц.)

Кратко описан ротационный вискозиметр Leib'a, работающий по принципу определения абсолютной динамич. вязкости. Полученные данные с помощью таблиц можно пересчитать на градусы Энглера, Редвуда, Сейболда и Барбея. Преимуществами данного вискозиметра являются: точность времени измерения; точность отсчета; отсутствие необходимости оптич. приспособления, поскольку непрозрачность в-ва не имеет значения; отсутствие надобности термостата, вследствие быстроты измерения (доли сек.); возможность работы на вискозиметре лицам, не имеющим спец. квалификации. Изменяя положение аппарата на стойке и сменив некоторые внешние детали, его можно применять в качестве пластиметра, пенетрометра или консистометра для тестообразных и пластич. масс. Измерения можно производить при т-ре в пределах от —80° до т-ры плавления металлов. М. Г.

20885. Об электрофорезе пигментов в органических растворителях. IV. Б р и н ц и н г е р, Х а у г, З а к с (Über die Elektrophorese von Pigmenten in organischen Lösungsmitteln. IV. B r i n t z i n g e r H., H a u g R., S a c h s G.), Farbe und Lack, 1954, **60**, № 1, 15—24 (нем.)

Обзор исследовательских работ. Для опытов применяли минер. и органич. пигменты, азопигменты и красочные лаки. Описаны методика и аппаратура для измерения электрофореза, происходившего при максим. напряжении 25 *кв* и очень низкой силе тока (порядка $4 \cdot 10^{-8}$—$16 \cdot 10^{-2}$*а*). Приведены кривые уменьшения силы тока в процессе электрофореза и выделения (осаждения) различных пигментов в среде бутилацетата, $Fe(OH)_3$ в спирте, ганзы желтого в р-рителях. Установлено, что отношение органич. пигментов к р-рителям отличается от поведения минер. пигментов в среде р-рителей, особенно неполярных; в последнем случае почти всегда происходит выделение (осаждение) пигментов. Рассматриваются вопросы образования цепей и мостиков при постоянном и переменном напряжении, хлопьеобразования пигментов в электрич. поле при постоянном напряжении и поведения пигментных частиц в электрич. поле. Библ. 30 назв. Б. Ш.

20886. Об электрофорезе пигментов в органических растворителях (IV). Б р и н ц и н г е р, Х а у г, З а к с (Über die Elektrophorese von Pigmenten in organischen Lösungsmitteln (IV). B r i n t z i n g e r H., H a u g R., S a c h s G.), Farbe und Lack, 1954, **60**, № 2, 59—68 (нем.)

Влажность оказывает влияние на дисперсность, седиментацию, смачиваемость и другие свойства пигментов (I), на вязкость и тиксотропию лаков и красок. В связи с этим было исследовано влияние влажности I на их поведение в электрич. поле. Влажность I определялась по методу К. Фишера (Fischer K., Angew. Chem., 1935, **48**, 394). I подсушивались в сушильном шкафе при 105—200° или в вакууме (15 *мм* Hg) при 200° над P_2O_5. Приведены данные по влажности различных I (хромовые, милори, TiO_2 и др.). После подсушки стабильность I в неполярных р-рителях значительно выше. При влажности I $<0,1\%$ электрофорез протекает без образования хлопьев; выделение I наблюдалось главным образом на аноде. Исследована электропроводность (сопротивление) суспензии I в CCl_4 при постоянном расстоянии между электродами (0,5 *см*) и ступенчатом повышении напряжения от 100 *в/см* до 10 *кв/см*. Результаты представлены на графиках, которые показывают, что сила тока возрастает по степенному закону. Увеличение конц-ии I сопровождается значительным повышением силы тока. Она повышается также при увеличении размеров частиц I. Водн. пленка на частицах I и присутствие электролитов понижают сопротивление. По мере повышения кол-ва адсорбированных паров воды (при постоянной относительной влажности) в неполярном р-рителе усиливается агломерация частиц I в электрич. поле. Предварительное прессование пигментов при 2000—4500 *ат* (для устранения воздушной оболочки) не влияет на образование хлопьев при электрофорезе. Добавка 0,1% полярных р-рителей к суспензии в CCl_4 изумрудной зелени, высушенной в вакууме, вызывает в электрич. поле либо образование хлопьев (в метилацетате, метаноле, этаноле), либо выделение I на аноде без хлопьеобразования (в ацетоне, бутилацетате, этилацетате). Н. С.

20887. Об электрофорезе пигментов в органических растворителях (IV). Ч. 2. Б р и н ц и н г е р, Х а у г, З а к с (Über die Elektrophorese von Pigmenten in organischen Lösungsmitteln (IV). 2. B r i n t z i n g e r H., H a u g R., S a c h s G.), Farbe und Lack, 1954, **60**, № 3, 95—103 (нем.)

Приведены данные по седиментации и электрофорезу пигментов (I), подтверждающие установленный ранее параллелизм этих процессов у I и данные по электро-

форезу и седиментации смесей разноименнозаряженных I [гелиосиний (+) и TiO_2 (—)]. Седиментация взвесей смеси I в полярных и неполярных р-рителях происходит много быстрей, чем у раздельных взвесей. При электрофорезе этих смесей наблюдается перезарядка I, находящегося в меньшем кол-ве и выделение обоих I на одном электроде. Перезарядка I может быть осуществлена также добавкой поверхностноактивных в-в. Приведен обзор работ по влиянию таких добавок на заряд I и результаты опытов седиментации и электрофореза взвесей I (изумрудная зелень, TiO_2, ганза желтый, гелиосиний) в толуоле и тетралине с поверхностноактивными добавками (некали, эмульфор, лецитин и др.). Добавки (1—3%) поверхностноактивных в-в стабилизуют взвеси. Обычно отрицательно заряженные частицы I перезаряжаются анионоактивными никелями и базопалем (соли сульфоновых к-т) и становятся положительно заряженными. Механизм действия этих добавок, повидимому, состоит в том, что при смачивании частиц I анионоактивные добавки диссоциируют в поверхностной водн. пленке, положительно заряженный ион переходит в водн. слой и адсорбируется частицей I. Хлоркаучук и циклический каучук действуют на взвеси как защитные коллоиды. Дан обзор работ по стабильности суспензий. Н. С.

20888. **Измерение удельной поверхности красочных пигментов.** Карман (The surface area measurement of paint pigments. Carman P. C.), J. Oil and Colour Chemists Assoc., 1954, **37**, № 408, 165—173 (англ.)

Для измерения уд. поверхности пигментов предложен и описан аппарат, определяющий проницаемость воздуха через столбик из спрессованных частиц пигмента. Пигмент засыпают в металлич. оправку и сдавливают с двух сторон поршнями. Желательно, чтобы пористость стержня была постоянной и равнялась 0,4—0,45; если она выше, производят дополнительно спрессовывание. Определяют время, требующееся для проникновения через стержень 1 *мл* воздуха под давл. 1 *атм*, и вычисляют уд. поверхность пигмента в $см^2/см^3$, а также средний диаметр частиц. Приведены схемы аппарата и ф-лы для расчета. Результаты хорошо сходятся с данными, полученными более сложным методом адсорбции азота при низкой т-ре. Оптич. методы измерения поверхности частиц, хотя и несложны, но для пигментов не дают точных результатов, особенно если частицы неоднородны. М. Г.

20889. **Пожароопасность лакокрасочных покрытий.** Пиккард (The fier hazard of surface coating. Pickard R. W.), Paint Manufact., 1954, **24**, № 12, 426—430 (англ.)

Приведены методы определения пожароопасности лакокрасочных покрытий. К. Б.

20890. **Практическое применение радиоизотопов в защитных покрытиях.** Готлиб (Practical applications of radioisotopes in protective coatings. Gottlieb Howard), Paint. Oil and Chem. Rev., 1953, **116**, № 21, 56—58, 60—61 (англ.)

Радиоактивные изотопы (РИ) могут применяться при исследовании лакокрасочных покрытий, в частности, для определения причин вспузыривания пленок, изучения образования металлич. мыл, летучести и миграции пластификаторов, выяснения степени очистки поверхности или подготовки ее к нанесению покрытия, изучения коррозии и эрозии металлич. поверхностей, защищенных различными покрытиями, для наблюдения за образованием на покрытии точек, подобных булавочным уколам, сетки, измерения адгезии пленки, проницаемости, скорости растрескивания, растворимости покрытия. Водостойкость морских красок изучалась путем измерения скорости диффузии радиоактивного иона хлора через пленку. С помощью РИ измеряют толщины слоев покрытия и защищаемого материала, наблюдают межповерхностные р-ции слоев, изучают механизм полимеризации смол, абсорбцию сиккативов частицами пигментов, скорость седиментации частиц пигментов в красках, облегчают измерение вязкости непрозрачных жидкостей, определяют уровень жидкости в закупоренной таре, а также решают проблемы анализа пигментов и масел и изучают кинетику и механизм р-ций переэтерификации в маслах и лаках. Изучено инициирование хим. р-ций, в частности, линейной и пространственной полимеризации, с помощью радиоактивного облучения. Указаны трудности, связанные с применением РИ, правила работы и стоимость РИ. М. Г.

20891. **Краски для бумаги. I. Введение. II. Красочная дисперсия.** Томпсон (Preparation of paper coating colors. I. Introduction. II. Dispersion of coating colors. Thompson R. N.), Tappi Monograph Series, 1954, № 11, 1, 2—8 (англ.)

Краткая историческая справка о развитии произ-ва крашеных бумаг и красок для произ-ва обоев в США. Описаны некоторые современные способы произ-ва и испытания красок, применяемых в бумажной пром-сти. Дана общая характеристика пигментов и связующих в-в, применяемых для произ-ва красок для бумаги. Рассматриваются теоретич. вопросы диспергирования пигментов в связующем при добавлении вспомогательных агентов. В качестве диспергирующих агентов пригодны 4 типа соединений: кристаллич. и стекловидные полифосфаты натрия; кристаллич. и аморфные силикаты натрия; Na-соли сульфокислоты лигнина; Na-соли арилалкилсульфокислоты. Наиболее широко в произ-ве красок для бумаги применяют Na-полифосфаты. Обсуждаются способы произ-ва красок в зависимости от содержания твердых в-в. Б. Ш.

20892. **Краски для бумаги. III. Приготовление красок для нанесения с помощью бумажной машины.** Роджерс, Симпсон (Preparation of paper coating colors. III. Coating color preparation for the Champion machine coating process. Rogers Ralph H., Jr, Simpson J. R.), Tappi Monograph Series, 1954, № 11, 9—17 (англ.)

Кратко описано применяемое оборудование для нанесения красок на бумагу с помощью спец. приспособления на бумажной машине (Champion machine). Б. Ш.

20893. **Краски для бумаги. IV. Пигментированный крахмальный состав.** Хьюз (Preparation of paper coating colors. IV. Preparation of paper coating colors by converting starch in the presence of pigments. Hughes D. A.), Tappi Monograph Series, 1954, № 11, 18—29 (англ.)

Описана подготовка красочного состава по Вандербилту для окраски обойной бумаги. Процесс состоит в превращении суспендированного сырого крахмала под влиянием воздействия фермента и в присутствии минер. в-в (каолина) и пигмента в колл. крахмал, который затем обволакивает пленкой частицы минер. в-ва и пигмента. Бумага, окрашенная таким составом, имеет лучший блеск при хорошей адгезии покрытия. Рассматриваются технологич. основы произ-ва, оборудование. Типовой состав по Вандербилту содержит ~280 *л* воды, ~0,9 *кг* $Na_4P_2O_7$ (0,2% к весу каолина и пигмента), ~431 *кг* каолина, ~ 22,7 *кг* TiO_2, ~ 4,5 *кг* Na_2SiO_3 (0,5—1,25% к весу каолина и пигмента) и ~68 *кг* крахмала. Содержание твердых (воздушносухих) в-в составляет 65%, крахмального клея ~15% (к весу каолина и пигмента): пигментированная часть содержит 5% TiO_2 и 95% каолина. Б. Ш.

20894. **Краски для бумаги. V. Покрытие на основе казеина с высоким содержанием твердых веществ.** Донахью (Preparation of paper coating colors.

V. Preparation of high-solids casein coating mixes. Donahue J. E.), Tappi Monograph Series, 1954, № 11, 30—35 (англ.)

Значительное применение в качестве клеевого связующего получил казеин с низким содержанием твердых в-в (30—45%); казеин с высоким содержанием твердых в-в (55—65%) требует введения модифицирующих в-в, лучшим из которых явился полуторный Na-силикат (I). Оптимальное кол-во I, определенное опытным путем, составляет 14% (от веса казеина); он вводится преимущественно в виде 20%-ного р-ра. Красочная смесь, модифицированная I, имеет сильно щел. характер (pH 10—12); это ухудшает ее сохранность и смесь следует израсходовать в течение 24 час. после приготовления. В состав красочной смеси входят: казеин, глина (каолин), пигменты, щелочь, диспергирующий и противовспенивающий агенты, пластификатор и красители. Основным связующим, применяемым в сочетании с казеином, служит латекс, придающий покрытию эластичность. Лучшим р-рителем для казеина является NaOH (3—5,5 ч. на 100 ч. казеина), применяемый в виде 10—20%-ного р-ра. Приведены общие сведения об оборудовании и описаны условия произ-ва красочной казеиновой смеси. Б. Ш.

20895. Краски для бумаги. VI. Производство красок. Баркли (Preparation of paper coating colors. VI. Color preparation in the specialty mill. Barclay Earle A.), Tappi Monograph Series, 1954, № 11, 36—42 (англ.)

Для произ-ва красок в основном можно применять все типы красочных мельниц; однако специфичность произ-ва вынуждает применять оборудование, пригодное для небольших загрузок с миним. потерями красочных в-в. Рассматривается процесс произ-ва водн. красок для бумаги (обойной). В качестве пигментов применяют TiO_2, $CaCO_3$, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot xH_2O$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot yH_2O$ и водорастворимые красители. С казеиновым водн. связующим можно применять Al-пудру и бронзы, не содержащие стеариновой к-ты. Добавление естественной смолы к бронзовым краскам на казеине улучшает консистенцию красок и предотвращает быстрое оседание пигмента. Казеин и модифицированный крахмал имеют наиболее общее применение в качестве водн. связующего. Приведены различные сорта красочных составов. Б. Ш.

20896. Краски для бумаги. VII. Реология покрытия по бумаге. Томпсон (Preparation of paper coating colors. VII. Rheology in paper coating. Thompson R. N.), Tappy Monograph Series, 1954, № 11, 43—56 (англ.)

Описаны различные типы течения в-в: ньютоново, пластичное, псевдопластичное, течение, сопровождающееся расширением, а также тиксотропия. Показаны кривые изменения скорости сдвига от напряжения сдвига для различных типов течения. При измерении течения покровных красок, которые не являются ньютоновыми жидкостями, нужно непрерывно менять напряжение сдвига и также непрерывно регистрировать скорость сдвига, или наоборот. Наиболее удобны для этого ротационные вискозиметры. Описан принцип действия ротационных вискозиметров, перечислены их виды и приведены ур-ния для расчета скорости сдвига, напряжения сдвига, пластичной вязкости, коэфф. тиксотропного (I) разрушения, коэфф. псевдопластичности. Приведены выводы из работы (Smith, Trelfa and Ware, 1950, 33, № 5, 212—218) по исследованию текучести красок применительно к их нанесению на бумагу. Стремление краски принять определенную форму выражается безразмерным отношением коэфф. I разрушения к пластичной вязкости и называется «индекс выравнивания (розлива)» (II). Приведены ур-ния для расчета I у тиксотропичных пластиков и псевдопластиков, а также соответствующие реограммы. Отмечено, что II для I псевдопластиков ниже, чем для I пластиков. Допустимые пределы значений II зависят от типа оборудования для нанесения красок и давления, приложенного при нанесении. М. Г.

20897. Краски для бумаги. Словарь специальных терминов.— (Preparation of paper coating colors. Glossary.—), Tappi Monograph Series, 1954, № 11, 57—58 (англ.)

Словарь спец. физ.-хим. терминов и понятий к сборнику статей «Краски для бумаги»(см. реф. 20891—20896). Б. Ш.

20898. Краски для бумаги. Обозначения. —(Preparation of paper coating colors. Symbols.—), Tappi Monograph Series, 1954, № 11, 59 (англ.)

Список латинских и греческих обозначений физ.-математич. величин и понятий, к сборнику статей «Краски для бумаги» (см. реф. 20891—20896). Б. Ш.

20899. Печатание на поливинилхлоридной пленке. Искра (Drukowanie folii polichlorowinylowej. Iskra J.), Przem. chem., 1954, 10, № 7, 372—373 (польск.)

Приведено описание нанесения на поливинилхлоридную пленку краски (состоящей из р-ра поливинилхлорида типа F в циклогексаноне с конц-ией в 15%, к которому добавлено 20—25% пигментов) периодич. и непрерывным способами. Л. П.

20900. Возможности типографской печати восковыми красками. Хартман (Möglichkeiten des Karbondrucks. Hartmann Martin), Allgem. Papier-Rundschau, 1953, № 22, 946—947 (нем.)

Рассмотрены возможности замены обычных типографских красок массами, подобными используемой для копировальных бумаг массе для пишущих машинок, и содержащими воскообразные в-ва. М. Н.

20901. Производство чернил. Харман (The manufacture of writing inks. Harman C. S.), Manufact. Chemist, 1953, 24, № 11, 463—467 (англ.)

Приведены исторические сведения о производстве чернил (Ч), требования, предъявляемые к современным Ч, описано сырье и произ-во сине-черных Ч, на основе галло-таннатов железа, и анилиновых Ч, получаемых растворением органич. красителей. Описаны отдельные виды Ч, применяемые для спец. целей —смываемые, штемпельные, маркировочные, копировальные, Ч из экстракта компешевого дерева, туши черные, цветные и белые, Ч для самопишущих приборов и для шариковых ручек. М. Г.

20902 П. Прочные на истирание покрытия (Abrasion resistant coating compositions) [Berger L. and Sons, Ltd]. Англ. пат. 716349, 6.10.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, 126, № 2930, 1372 (англ.)]

Патентуются рецептуры эмалей и морщинистых лаков горячей сушки, образующих полуглянцевые и прочные на истирание покрытия, применяющиеся для окраски служебного инвентаря и приборов. Прочность на истирание достигается введением 1,4—15% непластифицированного хлорвинила с мол. в. 6000 и т. размягч. 150°, легко диспергирующегося при обычных способах измельчения, принятых в лакокрасочной пром-сти. К. Б.

20903 П. Способ получения смешанных эфиров фосфорной кислоты (Mixed esters of phosphoric acid) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 155905, 15.04.54

Смешанные эфиры фосфорной к-ты (I) получают р-цией эпоксиэфира многоатомного фенола, содержащего в молекуле в среднем >1 эпоксигруппы, с к-той высыхающего масла и H_3PO_4 в таких соотношениях, что получаемые I содержат свободные оксигруппы. Описан также способ грунтовки металлич. поверхно-

стей с применением I и составы для грунтовки, содержащие I. В. У.

20904 П. Смолообразные продукты (Resinous bodies) [Polyplast Ges. Fuer Kautschukchemie). Англ. пат. 714377, 25.08.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2929, 1301 (англ.)]

Продукт экстракции минер. масла фурфуролом взаимодействует с азотной к-той и воздухом при 90°. Экстракт может быть разделен дистилляцией на высыхающую и невысыхающую фракции. Последняя фракция дает лучшие результаты. Вспенивание уменьшают пропусканием воздуха через реакционную смесь. Образующая хрупкая, красно-коричневая смола растворима в бензоле и образует лак, пригодный для пигментированных защитных покрытий. Б. К.

20905 П. Покрытие, защищающее от действия света. Мак-Грегор, Сигер (Produit de protection contre les effets de la lumiere. McGregor Karl, Seeger R.). Франц. пат. 1056317, 25.02.54 [Teintex, 1954, **19**, № 11, 861 (франц.)]

Покрытие, предохраняющее различные изделия от действия УФ-лучей, в основном, состоит из бесцветного лака (напр., нитролака) и смеси хинина, хризоидина, пикриновой к-ты, пикраминовой к-ты, эскулина, дафнетина, герниарина, эскулетина, метилумбелиферона и умбелиферона. А. Л.

20906 П. Материалы для покрытий типа олиф, лаков холодной сушки, водных лаков, красок и эмульсионных красок. Имхаузен (Überzugsmittel, wie Firnisse, lufttrocknende Lacke, Wasserlacke, Anstrichfarben- und Emulsionsbindemittel. Imhausen Karl-Heinz) [Imhausen and Co. G. m. b. H. Chemische Fabrik]. Пат. ФРГ 911765, 20.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 2, 464 (нем.)]

К качестве основного компонента указанные материалы содержат кубовые остатки от дистилляции окисленных продуктов низкотемпературного гидрирования. К ним могут добавляться естественные или искусств. смолы, высыхающие или полувысыхающие масла, сложные или простые эфиры целлюлозы, полимеризованные минер. масла или воски. Применяются в качестве антикоррозионных покрытий. Н. А.

20907 П. Смешанные сложные эфиры, их получение и композиции, их содержащие (Mixed esters, their preparation and compositions containing same) [Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 700891, 9.12.53 [Paint Manufact., 1954, **24**, № 4, 134 (англ.)]

Эфиры многоатомных спиртов (для композиций, входящих в состав поверхностных покрытий) приготовляются при т-рах 100—300° из глицерина и других многоатомных спиртов, у которых хотя бы одна группа этерифицирована одноосновной к-той различных типов, а именно — жирными к-тами льняного или соевого масла или смоляными к-тами. Е. Р.

20908 П. Лакокрасочный материал. Ружичка, Финк (Anstrichmittel. Ruzicka Gerhard, Fink Georg) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 911998, 24.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11062 (нем.)]

Огнестойкое покрытие, обладающее свойствами фунгицида и инсектицида, представляет собой аморфную, колл., водонерастворимую пленку, образующуюся при высыхании аммиачного р-ра, получаемого растворением в NH_4OH, образующих с NH_3 комплексные слои окисей или гидроокисей металлов и H_3PO_4, H_3AsO_4, H_2CrO_4 и (или) лимонной к-ты (а также с металлич. слоями этих соединений), или аммониевых солей этих к-т в присутствии пигментов, наполнителей и смачивающих в-в. В состав целесообразно вводить эмульсии асфальтов или асфальтовых смесей, содержащих насыщ. соединения и незначительное кол-во в-в, осаждающихся при действии хлороформа (нефтяные битумы, пеки низкотемпературной разгонки или разгонки газовых промывных стоков или остатков крекинга соляных погонов). Пригодны в качестве антикоррозионных покрытий. Н. А.

20909 П. Процессы печатания с использованием продуктов аминоальдегидной конденсации. Пайк и др. (Printing processes using aminoaldehyde condensation products. Pike H. and others) [Catalin, Ltd]. Англ. пат. 710171, 9,06,54 [Paint Manufact., 1954, **24**, № 9, 328 (англ.)]

Продукты, пригодные для использования в качестве типографских красок и т. д., не содержащие нежелательных компонентов (напр., вызывающих коррозию) и не обладающие липкостью, получают в виде неводн. жидких дисперсий одного из аминоэфиров, стабилизатора и сиккатива. М. Г.

20910 П. Способ пропитки смолой покрытия, получаемого на основе окисной пленки алюминия. Мейсон, Кокран (Method of impregnating an oxide coating on aluminum and resulting article. Mason Ralph B., Cochran William C.) [Aluminum Co. of America]. Пат. США 2662034, 8.12.53

Способ пропитки искусственного получаемого покрытия, на основе окисной пленки алюминия, заключается в воздействии на покрытие паров полимеризующегося мономера (в закрытом резервуаре при т-ре $\geqslant$93°), адсорбировании паров покрытием и полимеризации в нем мономера, с образованием смолы. Б. Ш.

20911 П. Электроизоляционный лак горячей сушки, в особенности для динамной стали, применяемой в электротехнике. Бергве (Elektrisch isolierenden Einbrennlack, insbesondere für Eisenbleche der Elektrotechnik. Bergve Einar). Пат. ФРГ 899523, 14.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11019 (нем.)]

Лак состоит из 45—65%-ного $(NH_4)_2SO_3$-целлюлозного щелока и 3—10% H_3PO_4 с добавкой 0,5—2% смачивающего агента, не содержащего и не образующего электропроводящих солей, напр., полиэтиленгликоля. С. Ш.

20912 П. Производство титановых пигментов (Herstellung von Titanfarbkörpern) [Titangesellschaft m. b. H.]. Пат. ФРГ 877649, 26.03.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 24, 5405 (нем.)]

Способ улучшения качества титановых пигментов состоит в том, что при гидролизе соли металла, в которой последний является катионом, на суспендируемый пигмент осаждается гидроокись, преимущественно белого цвета. Рекомендуется применение солей летучих к-т, напр. $(CH_3COO)_3Al$, $SnCl_2$, $SbCl_3$. Б. Ш.

20913 П. Пигменты из TiO_2 рутильной формы (Rutile pigments) [Titan Co. Inc.]. Австрал. пат. 156271, 13.05.54

Способ произ-ва пигмента TiO_2 рутильной формы из метатитановой к-ты (H_2TiO_3) или сырой TiO_2, к которой до обжига добавляют рутильный промотор. Последний содержит коагулят колл. Ti-соединения, получаемого пептизацией Ti-гидрата при помощи к-ты до образования золя, коагулирования или флоккулирования его при добавлении соответствующего агента; коагулят отделяют от к-ты. В качестве коагулирующего или флоккулирующего агента применяют H_2TiO_3. Б. Ш.

20914 П. Способ производства свинцового пигмента с перламутровым блеском. Торнтон (Method of manufacturing nacreous lead pigments. Thornton Joseph E.) [The Sherwin-Williams Co.]. Пат. США 2703747, 8.03.55

Способ произ-ва пигмента (кислого фосфата свинца) в виде пластинчатых кристаллов, имеющих перламутровый блеск, состоит в осаждении пигмента путем

обработки горячим разб. водн. р-ром одноосновной кислой соли фосфата щел. металла (при т-ре 60—100°) разб. водн. р-ра Pb $(NO_3)_2$, взятого в кол-ве менее стехиометрич. и подкисляемого до pH 1—3 с помощью HNO_3. Б. Ш.

20915 П. Способ получения пигментов. Геслер, Гёпферт (Pigments and method of producing same. Gessler A. E., Goepfert W. F.) [Interchemical Corp.]. Англ. пат. 700476, 2.12.53 [Prod. Finishing, 1954, **7**, № 2, 106 (англ.)]

Способ получения пигмента светлого, яркого, каштанового цвета, при взаимодействии $CuSO_4$ с $K_4[Fe(CN)_6]$ в водн. р-ре, при т-ре между 75° и т-рой кипения. Осажденный пигмент отфильтровывают; он имеет размер частиц 0,3—0,5 μ, его состав соответствует приблизительно ф-ле $K_2CuFe(OH)_6$, содержание K равно 22,1%. Б. Ш.

20916 П. Способ получения черного железоокисного пигмента. Кёниг (Herstellung schwarzer Eisenoxydpigmente. König Josef) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 900257, 21.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 225 (нем.)]

Патентуемый способ заключается в осаждении гидрата окиси из р-ра Fe-соли каустиком или содой, окислении осадка воздухом и дегидратировании его прокаливанием. На холоду процесс осаждения и окисления происходит постепенно, ступенчато, до образования смеси гидратов окисей, дающих при прокаливании в окислительной среде, в результате дегидратирования, Fe_3O_4. Осаждение при нагревании сопровождается одновременно окислением и дегидратированием с получением Fe_3O_4. Б. Ш.

20917 П. Способ получения железоокисного пигмента. Марш (Verfahren zur Herstellung von Eisenoxydpigmenten. Marsh Benjamin H.) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 902163, 18.01.54; 906598, 15.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 224—225 (нем.)]

Способ получения железоокисного пигмента состоит в обработке металлич. Fe, при помощи O_2 или O_2-содержащих газов, в среде водн., слабокислой Fe-соли; в р-ре, при добавлении щелочи, преимущественно при 20°, суспендируется окись железа в виде $Fe(OH)_2$. Выпадающий осадок $Fe(OH)_2$ необходимо энергично и быстро окислять, напр., при помощи избытка O_2, или содержащего его газа, в течение ~15—20 мин. Б. Ш.

20918 П. Черный пигмент. Яги, Кубабара (Black pigment. Yagi Hiroshi, Kuwabara Yukio) [Sumitomo Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 1996, 14.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 1, 642 (англ.)]

11 ч. Cu-тетра-(4-амино)-фталоцианина в 420 ч. 20%-ной H_2SO_4 и 0,5 ч. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при 3,5—5° обрабатывают (по каплям) 13,9 ч. $K_2Cr_2O_7$, растворенных в 140 ч. H_2O. Смесь отстаивают 3 часа при 4—5° и 2 часа при 60—65°. Продукт фильтруют, промывают, суспендируют в 180 ч. 10%-ного NH_4OH и отстаивают в течение ночи с 75 ч. 3%-ной H_2O_2. Осадок фильтруют, промывают, сушат и растворяют в 100 ч. конц. H_2SO_4 при 0—5°. Р-р вливают в ледяную воду, осадок отфильтровывают и промывают, получают 8,5 ч. пигмента черного цвета. Б. Ш.

20919 П. Окрашенный материал для покрытия. Накагава (Colored coating material. Nakagawa Küchi). Япон. пат. 6290, 7.12.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 20, 12426 (англ.)]

Остаток (16 *кг*) после перегонки легкого масла каменноугольной смолы смешивается с 4 *кг* кумарона, разбавляется 5 *кг* сольвент-нафты и смешивается с 10 *кг* минер. муки, 5 *кг* каолина и 10 *кг* красного полировального порошка. Т. Ф.

20920 П. Способ и материалы для защиты металлических поверхностей от коррозии и изделия, полученные таким образом (Procédé et produits pour la protection de surfaces métalliques contre la corrosion et articles ainsi obtenus) [Van den Doel et Fray C. V.). Франц. пат. 1065420, 25.05.54 [Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 1, 54 (франц.)]

Краска, которую наносят одним слоем на защищаемую поверхность, содержит один или несколько макромолекулярных эфиров и один или несколько пигментов по меньшей мере с одной молибдатной группой. М. Г.

20921 П. Состав огнезадерживающего покрытия, содержащий продукт реакции хлорокиси фосфора и жидкого аммиака. Маротта (Fire retardant coating compositions containing a reaction product of phosphoryl chloride and anhydrous ammonia and articles coated therewith. Marotta Ralph) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2676162, 20.04.54

Состав для покрытия, замедляющего распространение огня, состоит из 15—85% твердого связующего в-ва и 85—15% р-рителя. Связующее содержит 10—100% пленкообразующего продукта конденсации 4,4'-диоксидифенилдиметилметана с эпихлоргидрином и до 90% термореактивной смолы, в качестве которой могут быть взяты термореактивные фенолформальдегидные смолы, термореактивные фенолформальдегидные смолы из мочевины, тиомочевины гуанидина, цианамида, дициандиамида и аминотриазина, имеющего не менее двух аминогрупп, или алкилированные смолы подобного типа, и водонерастворимый продукт р-ции $POCl_3$ и безводн. аммиака, при атомном соотношении N : P от 1,5 : 1 до 2 : 1 и соотношении этого продукта с вышеуказанной смесью в-в, входящих в состав связующего, от 1 : 1 до 1 : 5. Б. Ш.

20922 П. Пластификация пленок синтетических высыхающих масел. Нелсон, Кёнек (Plastification des pellicules d'huiles siccatives synthétiques. Nelson Joseph F., Koenecke Donald G.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1068996, 2.07.54 [Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 1, 51 (франц.)]

Исходят из сополимера, образованного из 60—90 ч. бутадиена и 40—10 ч. стирола, который нагревают в пределах 205—315° с 10—50 ч. высыхающего натурального масла, не содержащего сопряженных двойных связей в течение от 15 мин. до 2,5 час. М. Г.

20923 П. Средство для растворения и пластификации для лаков и пластмасс. Никль, Анзельм (Lösungs- und Weichmachungsmittel. Nickl Eligius, Anselm Hans) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 908398, 5.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 50, 11554 (нем.)]

В качестве р-рителей и пластификаторов предлагается применять сложные эфиры оксилактонов и спиртов (получаемых по герм. пат. 752482), напр. эфиры муравьиной, уксусной, пропионовой или капроновой к-т. Н. А.

20924 П. Приспособление с электронагревом для удаления слоев краски или лака. Ван-Сталдёйнен (Electrically-heated device for the removal of layers of paint or varnish. Staalduinen J. C. A. van). Англ. пат. 714262, 25.08.54 (Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2929, 1301 (англ.)]

Приспособление с электронагревом для удаления слоев краски или лака с плоских поверхностей представляет собой нагреватель, поддерживаемый валиками, движущимися по поверхности. Тепло достигает поверхности через валики, за которыми установлен скребок. Валики имеют цилиндрич. форму с канавками на поверхности для раздробления твердой пленки перед тем, как скребок соберет и удалит ее. Чтобы

ХИМ

раздробить пленку в различных направлениях применяется несколько рядов валиков с продольными и поперечными канавками, установленных поочередно. Валики уменьшают образование пузырей и местные пережоги. Требуется лишь однократная обработка поверхности данным приспособлением. М. Г.

20925 П. Способ изготовления полировочных средств для лакированных поверхностей и поверхностей из пластмасс. Юргес, Шведлер (Verfahren zur Herstellung von Poliermitteln fur Lack- und Kunststoffoberflächen. Jurges Wilhelm, Schwedler, Günther) [Rheinische Schmirgel-Werke Beuel-Bohn G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 912609, 31.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 47, 10825 (нем.)]

К обычным нейтр. полировочным средствам добавляют оксимасляную, глиоксиловую или малоновую к-ту. Пример (в %): 10 р-рителя, 15 парафинового масла, 5 касторового масла, 2 эмульгатора, 25 кремнеземного мела, 42 воды и 1 оксимасляной к-ты. Я. К.

20926 П. Типографская краска. Дентон (Printing ink. Denton Richard A.) [Sun Chemical Corp.]. Канад. пат. 500794, 16.03.54

Типографская краска, стабильная к давлению при нормальных температурных условиях печатания, содержит красящие в-ва, диспергированные в водоотталкивающем, способствующем отделению воды связующем (проламин), летучий эфирный компонент, добавляемый к р-рителю, который состоит из водорастворимых гликолей и моноэфиров их, теплореагирующий нейтр. резинат триэтанол- или алкилоламина в кол-ве от 4—5 до 33—43% и 100%-ную фенолформальдегидную смолу, растворимую в р-рителе. Б. Ш.

20927 П. Типографская краска. Фьюллинг (Printing ink. Fuelling Louis H. J.) [Sun Chemical Corp.]. Канад. пат. 504345, 13.07.54

Типографская краска, чувствительная к влаге, содержит красящее в-во, водоосаждаемое связующее, водосмешивающийся р-ритель (напр., жидкий полигликоль) и тонкоразмолотое воскообразное в-во (напр., парафин), диспергированное в указанном р-рителе. Воскообразное в-во содержится в кол-ве 2—6% от общего веса типографского состава Б. Ш.

См. также: 20799, 20800, 20806, 21386

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

20928. Распределение лигнина во вторичных клеточных стенках некоторых растений. Тренар, Эру, Эймери, Робер, Колиньи (Répartition de la lignine dans la paroi, secondaire chez certains végétaux. Traynard Ph, Ayroud A. M., Eymery A., Robert A., Coligny S. de), Holzforschung, 1954, **8**, № 2, 42—46 (франц.; резюме нем.)

Изучалось распределение лигнина во вторичных клеточных стенках древесины на примере тополя, каштана, бука, ели, некоторых тропич. пород деревьев и злаков. Поперечные срезы обрабатывались для удаления лигнина хлором, растворенным в CCl_4 (от 30 до 80 *г/л*), крепкой HNO_3 в CH_3COOH (от 0,5 до 3%), хромовой смесью при 20° или гидротропным р-рителем (50%-ный р-р бензоатанатрия) при 140°. Микроскопич. исследование обработанных срезов обнаруживает ряд темных зон в местах удаления лигнина из вторичных стенок. Кол-во темных слоев зависит от толщины вторичных стенок. При длительном набухании обработанных образцов в воде или спирте иногда появляются дополнительные темные зоны. Н. Р.

20929. Изучение древесины сосны, пораженной бурой гнилью. Энквист, Солин, Маунула (Studies on pine wood decayed by brown rot. Enkvist Terje, Solin Eva, Maunula Urho), Paperi ja Puu, 1954, **36**, № 3, 65—68, 86 (англ.)

Изучен хим. состав древесины сосны, разрушенной бурой гнилью, и определено кол-во ванилина (4,2%), полученного при окислении гнилой древесины нитробензолом и щелочью. Гнилая древесина сосны легко варится сульфитным способом в противоположность свежей древесине, но выход целлюлозы невысокий (31%), а лигносульфоновые к-ты содержат много S и не обладают дубящими свойствами. Отношение S/OCH_3 в β-нафтиламиновых солях лигносульфоновых к-т очень высокое (1,67), отношение N/S достигает 2. Незначительное метилирование гнилой древесины диметилсульфатом и р-ром едкого натра очень сильно замедляет сульфитную варку. Подобное метилирование замедляет сульфатную и щел. варки гнилой древесины значительно слабее, чем свежей древесины. Лигнин гнилой древесины содержит больше карбоксильных групп, чем здоровой. М. Ч.

20930. К вопросу о термическом разложении древесины и ее отдельных компонентов. Сергеева В. Н., Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН ЛатвССР, 1955, **8**, 157—165

Изучался процесс пиролиза древесины и ее компонентов в токе водорода. При разложении опилок ели (Е) было получено в среднем 61,93% жидкого дистиллата и 29% угля, при разложении березы (Б) получено, соответственно, 62,10 и 26,45%. Жидкий дистиллат из Е содержит 16,42% осадочной смолы, 39,17% растворимой смолы и 44,41% водн. дистиллата, из Б, соответственно, 3,03, 34,80, 62,17%. Растворимая смола из Е содержит 21% редуцирующих в-в, из Б — 46%. Осадочная смола из Е на 84,15% растворима в эфире; растворимая часть содержит до 17,41% альдегидов, до 34,15% фенолов, 29,96% к-т и 18,48% нейтр. соединений. Выход уксусной к-ты в водн. дистиллате в 4—7 раз меньше, чем при обычной сухой перегонке древесины. См. также РЖХим, 1954, 47411 и 47412; 1955, 47718. Л. Г.

20931. Сухоперегонная сосновая смола, полученная в ретортах с перемешиванием парогазовой смеси. Калнинь, Сергеева, Бисениеце (Priedes darvas raksturs, kura ieguta, destilacijas gazes jaucot ar ventilatoru. Kalninš A., Sergejeva V., Bisөniece S.). Изв. АН ЛатвССР, 1953, № 8, 75—80 (лат.; резюме русс.)

Исследовалась паровая (ПС) и осадочная (ОС) сосновые смолы, полученные на смоло-скипидарной установке, оборудованной вентилятором для циркуляции парогазовой смеси в реторте. Смолы разделялись на кислотную, альдегидную, фенольную и нейтр. части. В эфире растворяется 98% ПС в том числе: к-т 10,9%, альдегидов и кетонов 1,6%, фенолов 45,9%, нейтр. в-в 32,1%. Эфирорастворимая часть ОС (99,4%) содержит, соответственно, 6,9; 1,1; 41,0 и 48,7%. Мол. вес нейтр. в-в ПС 240,5, число омыления 44,5, иодное число 32,8, гидроксильное — 28,2; для нейтр. в-в из ОС эти показатели, соответственно, 229,2; 22,5; 30,2; 19,6. В отличие от смолы, полученной обычным способом, нейтр. в-ва исследованных смол не содержат большого кол-ва высокомолекулярных соединений. При обработке их конц. H_2SO_4 получаются вязкие темноокрашенные продукты полимеризации. Нейтр. в-ва ПС и ОС содержат, соответственно, 33 и 25% омыляемых; омыленная часть ПС состоит из 81% фенолов и 18% к-т и ОС — 74% фенолов и 25% к-т. Таким образом, фенолов из ПС может быть получено ~54,4%, из ОС ~49,7%, общий выход к-т, соответственно, ~21,4 и 18,8%. Л. Г.

20932. К вопросу о выходах лесохимикатов при термолизе лесосечных отходов. Лямин В. А., Авакян Н. Д., Выродов В. А., Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1955, № 72, 97—102

Исследованы выходы лесохим. продуктов при сухой перегонке в лабор. реторте ствола, ветвей и коры березы (Б), осины (О), ели (Е) и сосны (С), а также хвои Е и С. Выход летучих к-т из ветвей: для Б 5,70—5,95%, О 4,45—5,07%, С 2,53—2,64%, Е 2,65%, для неокоренной стволовой древесины этих пород, соответственно, 6,27—6,56%; 5,06—5,37; 2,97—3,39%; 3,50—3,69%. Выход летучих к-т из освобожденных от коры ствола и ветвей Б и О практически одинаковы, для С и Е различен. Выход газа при сухой перегонке ветвей больше, а выход растворимой смолы меньше, чем из стволовой древесины. Выходы отстойной смолы, метанола и эфиров из крупных ветвей и из стволовой древесины практически одинаковы, из тонких ветвей — пониженные. Л. Г.

20933. Ретен из сосновой смолы. Бисениек С. К., Сергеева В. Н., Изв. АН ЛатвССР, 1955, № 9, 51—54

При дегидрировании нейтр. части сосновой смолы в присутствии серы выход сырого ретена составил в среднем 24%, при дегидрировании в присутствии селена ~35%. Сосновая смола была получена при разложении древесины в смолокуренных установках с рециркуляцией парогазовой смеси. Отмечается применение аминов ретена как антиокислителей для масел, каучука, сульфопроизводных ретена в качестве увлажнителей в текстильном произ-ве. Хлорированные сульфонаты ретена могут быть использованы как флотационные агенты, а отдельные их изомеры в качестве пластификаторов этилцеллюлозных лаков. А. Х.

20934. Новое сырье для лесохимической промышленности из отходов лесозаготовок и деревопереработки. Лямин В. А., Авакян Н. Д., Выродов В. А., Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1955, № 72, 85—95

Изучался процесс газификации древесины и улавливания из генераторного газа уксусной к-ты и смолы в скруббере — холодильнике и центробежном смолоотделителе (вентиляторе типа Сирокко 4850 об/мин.). Газифицировалась щепа: березовая, осиновая, еловая и березовая чурка без коры определенных размеров и с относительной влажностью, соответственно: 32,5% и 14,7 *мм*; 15,0% и 13,4 *мм*; 15,4% и 10,0 *мм*; 12,0% и 30×50 *мм*. Конденсат, выделенный в скруббере — холодильнике, содержал 19,6—29,1% растворимой смолы, 8,6—30,0% отстойной смолы, 9,5—13,8% летучих к-т (К) и 29,5—59,1% воды (В); смола (С) из смолоотделителя содержала 6,5—12,0% К и 27,5—43,0% В. Суммарный конденсат («кислая С») из березовой щепы содержал 39,7% С, 9,8% К и 50,5% В, из осиновой щепы соответственно — 60,8%, 11,0% и 28,2%, из еловой — 54,5%, 7,3% и 38,2%; из березовой чурки — 50,7%, 12,7% и 36,6%. Выход суммарного конденсата составил, соответственно, 420, 240, 220 и 296 *кг* из 1 пл. $м^3$ сырья. Выход К в 1,5 раза, а С в 2,5—3 раза больше, чем при газификации крупной и сырой щепы на промышленных газогенераторах, зато выход газа меньше 1,12 — 1,35 $м^3/кг$ против 1,7—1,8 $м^3/кг$. Суммарное извлечение С в скруббере-смолоотделителе составило 99% от ее содержания в газе, К 80% и В 50%. Л. Г.

20935. Пути лесохимического использования отходов лесозаготовок и деревообработки. Фефилов В. В., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 5, 4—6

Наиболее пригодным для переработки порубочных остатков из возможных способов их использования признан энергохим. метод, базирующийся на газификации древесины в газогенераторах прямого процесса. Приведена схема опытной газохимич. установки. Применение тарельчатого смолоотделителя и фильтра из стеклянной ваты обеспечило высокую степень очистки газа (остаточное содержание смолы 0,2—0,4 $г/м^3$). Удельный расход газа на 1 *квт-ч* — 2 $м^3$; выход газа из 1 плотного $м^3$ древесины — 770 $м^3$. Валовая выработка электроэнергии 215 *квт-ч*/плотный $м^3$. Из 1 плотного $м^3$ получается 56 *кг* сырой смолы и 19 *кг* или больше древесно-уксусного порошка (в зависимости от породы древесины). Л. Г.

20936. Применение свежего осмола в производствах химической технологии древесины (Технико-экономическое обоснование). Медников Ф. А., Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1955, № 72, 117—125

Рекомендуется использование свежего осмола, т. е. свежих сосновых пней, заготовляемых в одном потоке с лесозаготовками или спустя 1—2 года после рубки насаждения. Л. Г.

20937. Из опыта работы канифольно-экстракционной батареи под давлением. Атаманчуков Г. Д., Горбунов И. Г., Дудкин И. А., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 5, 18—19

Показано, что при работе экстракционной батареи под давлением (2—2,5 *ати* в головном экстракторе, 4—5,5 *ати* в хвостовом) процесс экстракции идет более плавно. В частности, повышение давления в головном экстракторе батареи до 2—2,5 *ати* стабилизирует технологич. процесс экстракции, исключает перебросы мисцеллы (содержание канифоли в рабочем р-рителе уменьшается в среднем до 2,81 *г/л* против 5,78 *г/л*), повышает т-ру экстракции в головном экстракторе до 120—125° против 90—100° при обычном режиме, на 15—20% сокращает время экстракции. Л. М.

20938. Гидролиз гемицеллюлоз березы концентрированной серной кислотой. Одинцов П. Н., Бейнарт И. И., Из. АН ЛатвССР, 1955, № 5, 15—30 (резюме лат.)

Гемицеллюлозы березовой древесины гидролизуются неравномерно р-рами H_2SO_4, вследствие неравномерного расположения гемицеллюлоз в клеточных стенках. При воздействии 50 и 55%-ной H_2SO_4 на пентозаны (П) березы при 30° «константа» скорости гидролиза П с течением времени увеличивается в неодинаковой степени и, проходя через максимум, вновь постепенно уменьшается. С повышением конц-ии к-ты и т-ры реакционной среды увеличивается максим. числовое значение «константы» скорости гидролиза П и значительно сокращается время достижения его. Возрастание скорости гидролиза П березы идет параллельно с возрастанием растворимости лигнина, так как удаление последнего облегчает доступ к-ты к П, расположенным в срединной пластинке. Скорость гидролиза П березы 55—60%-ной H_2SO_4 при повышенной т-ре больше скорости гидролиза П ели и еловой холоцеллюлозы. Реверсия ксилозы, полученной при гидролизе ксилана березы под действием H_2SO_4, содержащей 5,5 моля и больше воды на 1 моль моногидрата, не происходит. Л. М.

20939. Резерв увеличения выхода спирта с варки. Эфрос И. Н., Кошева А. М., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 5, 17

Для увеличения кол-ва загружаемого сырья в гидролизаппараты рекомендована принудительная циркуляция жидкости во время загрузки. Для этого в продуктовый трубопровод врезан штуцер с задвижкой, соединенный трубопроводом со всасывающим патрубком центробежного насоса. От нагнетательного патрубка насоса к горловине гидролизаппарата подведен трубопровод с гофрированной трубкой на конце.

При принудительной циркуляции возможно загрузить в аппарат дополнительно ~400 *кг* абсолютно сухого сырья, что позволяет получить дополнительно с варки ~70 *л* спирта. Данный метод особенно рекомендуется для гидролизаппаратов, работающих с горизонтальной перколяцией. Л. М.

20940. Охлаждение нейтрализата под вакуумом. Зиновьева Р. В., Иванова З. Г., Корсаков И. В., Сергеев А. П. Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 5, 19—21

Описан процесс охлаждения сусла на вакуум-охладительной установке, ее схема, материальный и тепловой балансы. Отмечены преимущества и недостатки данного метода охлаждения. Л. М.

20941. Непрерывное выращивание чистой культуры засевных дрожжей. Родионова Г. С., Коротченко Ф. Е., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 5, 9—11

Рекомендуется при произ-ве кормовых дрожжей использовать активные чистые культуры наиболее урожайных видов дрожжей, акклиматизированных к барде гидролизного или сульфитноспиртового з-да. Описан технологич. процесс непрерывного выращивания засевных дрожжей и технологич. схема отделения чистой культуры. Л. М.

20942. Лигнины хлопковой шелухи. Панасюк В. Г., Даль В. В., Панасюк Л. В., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 11, 1211—1214

В результате опытов по выделению лигнина из хлопковой шелухи (ЛХШ) различными методами (водн. р-ром NaOH с последующим гидролизом, этиленгликолем) установлено, что ЛХШ метоксилирован в такой же степени, как и лигнины других видов растений; содержание его в хлопковой шелухе значительно меньше, чем определяется принятыми хим. методами. В связи с этим методы Вильштеттера или Кёнига не рекомендуются для определения содержания ЛХШ. А. Х.

20943. Равновесие между сернистым газом и бисульфитными растворами. Кузьминых И. Н., Бабушкина М. Д., Бум. пром-сть, 1955, № 8, 5—9

Освещены результаты опытов по измерению упругости SO_2 над р-рами бисульфита кальция и магния, насыщенными по сульфиту, а также упругости SO_2 над бисульфитными р-рами (I), содержащими избыточную SO_2. Установлено, что при 25° в равновесии с 10%-ным сернистым газом (75 *мм*) находится р-р, содержащий 5,4 *г* SO_2 на 100 *г* воды, а не 4,7 *г* на 100 *г* воды, как считали Конрад и Бешлейн (Paper Tr. F., 1937, № 4, 105). Следовательно, при разложении I под влиянием т-ры моносульфит кальция начинает выделяться из р-ра значительно позже, чем по данным Конрада и Бешлейна. В одних и тех же условиях магниевые р-ры содержат значительно больше SO_2, чем кальциевые. Данные, полученные при установлении упругости SO_2 над магниевыми р-рами, насыщенными по сульфиту (для 25°), совпали с имеющимися литературными (но не с данными Конрада и Брайса, которые являются неточными) и взаимно подтверждают друг друга. Диаграммы упругости SO_2 для кальциевых р-ров, содержащих избыточный SO_2, полученные всеми исследователями в том числе Конрадом и Бешлейном, аналогичны между собой, что подтверждает их правильность. Обобщение результатов исследования показало, что для I как насыщенных по сульфиту, так и содержащих избыточный SO_2 характерна обычная зависимость между упругостью пара и т-рой: $\lg P_{SO_2} = A \cdot B/T$, где A и B — константы, зависящие от состава р-ра; T — абсолютная т-ра. Такой зависимостью можно пользоваться для интерполяции и экстраполяции опытных данных. М. Б.

20944. Использование отбросной серной кислоты. Тумбин П. А., Бум. пром-сть, 1955, № 8, 18—20

Для увеличения конц-ии отбросной серной к-ты на сульфитноцеллюлозных з-дах рекомендуется ее обогащение. Описан принцип работы обогатительных установок и методы очистки получаемой обогащенной к-ты от огарковой пыли. Отбросная серная к-та может использоваться для варки глинозема Мута. Содержание огарковой пыли в к-те после обогащения должно составлять не более 0,1 *г/л*. Выход к-ты 75% от общего кол-ва к-ты. М. Б.

20945. Автоматическое управление сдувками. Николаев А. С., Хохлов К. М., Бум. пром-сть, 1955, № 7, 16—17

Основной частью спец. установки для автоматич. управления сдувками является контактный манометр изготовленный из обыкновенного манометра и двух ртутных меркоидов (М), расположенных на коромысле, смонтированном на оси прибора. М включены навстречу друг другу таким образом, что при повороте коромысла происходит замыкание одного М и одновременное размыкание другого. М включены последовательно в управляющие обмотки двух магнитных пускателей, обеспечивающих реверс вращения трехфазного мотора АД. Мотор одного пускателя закрывает вентиль, другого открывает. Рекомендуется применение реверсивного двигателя типа ПР (вместо мотора АД с пускателями). Новая система регулирования стабилизует технологич. режим, предотвращает аварии и улучшает условия труда. Л. М.

20946. Целлюлоза и полуцеллюлоза. Колтаи (A cellulóz és félcellulóz kérdéséhez. Koltai György), Papir és nyomdatechn., 1953, 5, № 8, 243—245 (венг.)

Дано уточнение термина «полуцеллюлоза» и приведены способы получения последней. Г. Ю.

20947. Непрерывный процесс производства полуцеллюлозы для гофрированного картона. Лимерик (The continuous manufacture of semichemical pulp for corrugated board. Limerick J. McK), Paper Mill News, 1954, 77, № 12, 86—87, 131 (англ.)

Непрерывный процесс произ-ва полуцеллюлозы из древесины твердых пород, используемый «Bathurst Power and Paper Co.», обеспечивает повышение выхода полуцеллюлозы до 90% и улучшение качества выпускаемого картона. Очищенная щепа (Щ) (сортированная, освобожденная от сора) шнековым транспортером передается в загрузочные воронки двух варочных агрегатов непрерывного действия. В нижней части загрузочной воронки имеется шнековое питающее устройство, посредством которого Щ подается к реакционной камере агрегата. В выходной части шнека питателя имеются штуцера для подвода в него пара и сульфатного щелока или р-ра каустической соды. Щ, продвигаемая шнеком, смешивается в концевой его части с варочным щелоком, при одновременной подаче пара, создающего давление ~ 10,5 *ат*. Смесь Щ и щелока под давлением проталкиваются в шеститрубную реакционную камеру. (Диаметр трубы 61 *см*, длина 5,8 *м*, облицовка нержавеющей сталью.) Внутри каждой трубы проходит винтовой конвейер. Движение конвейеров всех труб синхронизировано и осуществляется спец. приводом. Время пребывания Щ в реакционной камере регулируется изменением скорости продвижения Щ последовательно через все трубы камеры. При варке Щ не разделяется на волокна. Сваренная Щ разбивается в дефибраторе Асплунда и проходит все последующие стадии обработки (разбавление массы, регулирование ее конц-ии, рафинирование и двуступенчатая промывка). Промытая полуцеллюлоза смешивается с крафтцеллюлозой, измельчается в мельнице

XUM

Жордана и направляется на картонную машину. Контроль и регулирование процесса осуществляются автоматически. М. Б.

20948. **Производные целлюлозы. Протекта** (Pochodne celulozy. Protekta Jerzy), Przegl. papiern., 1954, **10**, № 4, 117—118 (польск.)

Обзор методов получения и характеристика промышленных марок метилцеллюлозы, этилцеллюлозы, бензилцеллюлозы, Na-соли карбоксиметилцеллюлозы и метилоксиэтилцеллюлозы. Библ. 19 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 10682. Л. П.

20949. **Метилцеллюлоза и ее применение. Стивенс** (Methyl cellulose and its applications. Stephens H. K.), Chem. Prod., 1953, **16**, № 8, 299—302 (англ.)

Приведены способы приготовления метилцеллюлозы, в частности, посредством хлористого метила, а также ее физ.-хим. свойства и области применения (в косметике: зубные пасты, кремы, лосьоны, депилатории, маски; в медицине и фармации; в пищевой пром-сти; в качестве детергентов). А. Х.

20950. **Карбоксиметилцеллюлоза. Хансен** (Carboxymethylcellulose. Hansen Alfred), Ingeniören, 1953, **62**, № 20, 397—398 (швед.)

Приведены краткие сведения о свойствах и применении карбоксиметилцеллюлозы. К. Т.

20951. **Влияние ионов натрия и кальция на теплостойкость этилцеллюлозы. Гликман С. А., Ефремова О. Г., Кудряшова М. С., Маркман А. Б.,** Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 8, 877—880

Установлено, что обработка этилцеллюлозы к-той или обеззоливание приводит к понижению ее теплостойкости, введение же в этилцеллюлозу ионов Na^+ и Ca^{2+} сильно повышает теплостойкость. В результате эксперим. данных высказано предположение, что теплостойкость этилцеллюлозы повышается в результате нейтр-ции карбоксильных групп, присутствующих в ней и образующихся при ее термич. распаде. А. Х.

20952. **Содержание азота (степень нитрования) и соответствующее влияние на фракционирование, вязкость и гетерогенность нитроцеллюлоз. Абади** (The percentage of nitrogen, and the corresponding influence on the fractionation, the viscosity measurements and the heterogenity of nitrocelluloses. Abadie F. A.), Norsk skogind., 1953, **7**, № 3, 68—74 (англ).

Обзор. Библ. 39 назв. А. Х.

20953. ***n*-Цимол — побочный продукт производства целлюлозы по сульфитному способу. Хегедюш** (A szulfitcellulózgyártás káros mellékterméke: a *p*-cimol Hegedüs István), Papir és nyomdatechn., 1955, **7**, № 5, 147—149 (венг.)

20954. **Выделение и фракционирование лигносульфоновых кислот, содержащихся в отработанных сульфитных щелоках. Ганчарчик** (Wyodrebnianie i frakcjonowanie kwasów lignosulfonowych zawartych w ługach posiarczynowych. Gańczarczyk Jerzy), Przegl. papiern., 1955, **11**, № 1, 8—11 (польск.)

Краткая характеристика отработанных сульфитных щелоков и лигносульфоновых к-т, методы выделения лигносульфоновых к-т из сульфитных щелоков и разделения их на фракции. Библ. 53 назв. Л. П.

20955. **Выпарные аппараты для отработанного сульфитного щелока. Лашкевич** (Wyparki do ługów siarczynowych. Łąszkiewicz Ludwik), Przegl. papiern., 1955, **11**, № 5, 152—158 (польск., резюме русс., англ.)

Рассматривается промывка целлюлозы с точки зрения достижения экономичности при выпаривании отработанных сульфитных щелоков. Описываются способы устранения накипи и осадков при выпаривании щелока и конструкции выпарных аппаратов Рамена и Розенбляда. А. З.

20956. **Выщелоченная щепа дуба и каштана — как сырье для производства целлюлозы. Маширевич** (Излужено ивериe од храстовог и кестеновог дрвета као сировина за производњу целулозе. Маширевић Борђа), Гласник хем. друштва, 1954, **19**, № 7, 427—449 (серб.; резюме нем.)

Щепа дубового и каштанового дерева, из которой извлечены дубильные в-ва, сжигается в Югославии в больших кол-вах как ненужный отход. Из этого материала по сульфатному способу может получаться целлюлоза, пригодная для произ-ва бумаги. При применении предгидролиза по сульфатному способу можно получать даже облагороженную целлюлозу, пригодную для хим. переработки. А. С.

20957. **Опыты по производству бурого картона из древесной коры после экстракции дубильных веществ. Финкель** (Incercări de fabriçare a mucavalei din coaja rămasă de la extracția tananților. Finkel M.), Ind. lemn. celul. şi hîrt., 1955, **4**, № 6, 237—241 (рум.)

Описаны опыты н.-и. ин-та Минбумлеспрома (И. Ч. Е. И. Л.) по произ-ву картона из массы, полученной из еловой и дубовой коры, оставшейся после экстракции дубильных в-в. Древесная масса коры отличается низким качеством, но представляет собой более выгодное сырье, чем торф. Она может быть использована в качестве наполнителя ($\geqslant 25\%$) при произ-ве картона. А. Х.

20958. **Новый вид сырья для производства картона. Голованов Н. Г.,** Бум. пром-сть, 1955, № 8, 22—23

В качестве нового сырья для произ-ва картона предлагается тростник, рогоз и камыш. Произ-во картона из перечисленного сырья не требует никакого спец. оборудования. М. Б.

20959. **Макулатура в качестве волокнистого сырья. Брокки** (Waste paper as a fibrous rav material. Brockie W.), World's Paper Trade Rev., 1953, **140**, № 19, 1405—1406, 1408, 1410, 1412, 1417, 1418, 1420, 1422 (англ.)

Дана схема и описание процесса переработки макулатуры в качестве сырья при произ-ве бумаги и картона, а также сепараторов, рекомендуемых для очистки макулатурной массы. М. Б.

20960. **Влияние влажности древесины на процесс ее дефибрирования. Брехт, Шустер** (Der Einfluß der Holzfeuchtigkeit auf die Ergebnisse des Schleifprozesses. Brecht Walter, Schuster Gunther), Das Papier, 1954, **8**, № 21/22, 462—469 (нем.; резюме англ., франц.)

Многие исследователи считают, что свежесрубленная еловая древесина требует меньшего расхода энергии, дает более садкую массу с бо́льшим содержанием длинных волокон и бо́льшей разрывной прочностью, чем высохшая и вновь увлажненная древесина; из такой массы получается более прочная бумага. Для решения этих вопросов проведены исследования с абсолютно сухой и увлажненной древесиной на лабораторном дефибрере, массных сортировках и двухбарабанной папп-машине, оборудованных самозаписывающими приборами. Сделаны выводы, что затрата энергии при понижении влажности древесины увеличивается, физ. показатели массы и бумаги также ухудшаются с понижением влажности, особенно резко после точки насыщения волокон; древесина, высохшая до 20% и увлажненная, дает такие же показатели, как свежесрубленная; древесина, высушенная до 5%, после увлажнения не дает прежних качеств. показателей. В. К.

XUM

20961. Количественное исследование процесса обезвоживания регистровыми валиками. Беннетт (Quantitative studies of water removal by table rolls. Bennett W. E.), Tappi, 1954, **37,** № 11, 534—541 (англ.)

Исследовалась динамика обезвоживания бумажного полотна на регистровой части (РЧ) сеточного стола длинносеточной бумагоделательной машины, работающей на средних скоростях, при выработке газетной бумаги. Многократный замер кол-ва воды, отбираемой на РЧ при различных условиях работы машины, с выявлением влияния изменений скорости движения сетки, т-ры массы, конц-ии, степени разработки волокна и других эмпирич. характеристик массы на процесс обезвоживания на различных участках РЧ, показал, что скорость движения сетки оказывает наибольшее влияние на удаление воды, особенно, в начальной части регистрового стола. Наибольшее влияние изменений т-ры массы (на процесс обезвоживания) наблюдается в конце РЧ, с резким снижением этого влияния в средине последней. Процесс обезвоживания осуществляется отбором воды толчками (пульсирующее действие регистровых валиков), следовательно, зависит от условий работы всей машины и, в частности, от условий работы, конструктивного оформления регистровых валиков и расположения их под сеткой машины. М. Б.

20962. Влияние обезвоживания и двусторонность бумаги. Андерхей (Drainage effects and two-sidedness. Underhay G. F.), Tappi, 1954, **37,** № 11, 547—553; Pulp and Paper Mag. Canad., 1954, **55,** № 13, 145—151 (англ.)

Исследование различий в составе лицевой и сеточной сторон полотна бумаги (ПБ), отливаемого на длинносеточных бумагоделательных машинах, работающих на больших скоростях, при выработке газетной и других сортов печатной бумаги (Б) показало, что содержание мелких и тонких частиц и волокон в ПБ в лицевой стороне по крайней мере вдвое больше, чем в сеточной стороне. Различие композиционного состава лицевой и сеточной сторон Б было также воспроизведено в условиях лабор. отлива после осуществления быстрого, почти перпендикулярного к поверхности сетки вибрационного движения в зоне листоотливного аппарата под сеткой, непосредственно в момент отлива образцов Б. Действие регистровых валиков на ПБ, отливаемое на машинах средних и высоких скоростей, подобно движению, наблюдаемому в лабор. условиях. Вода, находящаяся в зазоре между валиками и сеткой, размывает нижнюю сторону бумаги и вымывает мелкие компоненты Б. Косвенным доказательством правильности сделанного вывода является отсутствие двусторонности у Б, отлитых на тихоходных бумагоделательных машинах. Разносторонность ПБ отрицательно сказывается на качестве Б и сопровождается потерей массы при формовании ПБ, оказывая неблагоприятное влияние на постоянство состава массы в сливном напорном ящике. Указаны некоторые мероприятия по устранению двусторонности Б. М. Б.

20963. Оценка массных систем бумажных машин путем анализа плотности бумаги. Беркхард, Рист (The Evaluation of papermachine stock systems by basis-weight analysis. Burkhard G., Wrist P. E.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, **55,** № 13, 188—200 (англ.)

Исследованы колебания плотности бумаги (ПБ) (веса единицы площади) в различных частях бумажного полотна (БП) в зависимости от оборудования, подающего массу на сетку бумажной машины. Измерение ПБ путем взвешивания образцов определенной площади и с помощью β-лучей дали одинаковые результаты. Особое влияние на ПБ по ширине БП оказывают: установка линеек, внутренние детали напорного ящика, вызывающие появление продольных полос на БП. Способ подвода массы в ящик так же влияет на изменение ПБ по ширине БП. Колебания ПБ по длине БП могут быть периодич. или непериодич., происходящими из-за колебаний конц-ии массы либо скорости ее потока. Случайные колебания ПБ вызываются вихревыми движениями массы. Такие случайные колебания всегда усиливаются с увеличением скоростей движения сетки машины. В течение первых часов работы бумажной машины профиль установки линейки изменяется, постепенно приближаясь к равновесному состоянию. Изучение изменений ПБ дает возможность оценивать также работу замкнутых систем оборотных вод. М. Н.

20964. Гидравлика напорного ящика и линейки. Мер (Hydraulics of flowbox and slice. Meer W. van der), Tappi, 1954, **37,** № 11, 502—511 (англ.)

Исследуется вопрос о наличии напряжений в массных потоках (МП) на участке подачи массы на бумагоделательную машину и форм турбулентного движения волокна в МП, обусловливающих, в значительной мере, хлопьеобразование волокна и затрудняющих процесс формования бумаги. Рассмотрены принципы конструкций и работы напускных устройств с анализом зависимости скорости и турбулентности (Т) подаваемого МП от типа напорного ящика и особенностей конструктивного оформления его впускного и выпускного отверстий. Установлено, что большинство конструкций напорных ящиков предусматривает увеличение Т в МП и снижение хлопьеобразования с последующим выравниванием турбулентного движения при прохождении массы через перфорированные валики и решетки. Рекомендуется регулировать Т потока (степень перфорации валиков в зависимости от конц-ии МП и места их расположения). Отмечается преимущество напорных ящиков с воздушной подушкой и других напорных ящиков закрытого типа. М. Б.

20965. Баланс массы и воды бумажной машины. Кикевич (Bilans masy i wody maszyny papierniczej. Kikiewicz Zbigniew), Przegl. papiern., 1955, **11,** № 6, 165—171 (польск.; резюме русс., англ.)

Описывается метод анализа массного и водяного х-ва. Приводится примерный баланс массы и воды и их общий расход в виде графика Санкея для бумажной машины, производящей газетную бумагу, а также и для проектируемых бумажных машин. Такой же баланс массного и водяного х-ва может составляться и для других отделов, напр., для всей бумажной и картонной ф-ки, древесно-массного или целлюлозного з-да. А. З.

20966. Изучение эффекта измельчения. Шрётер (Beitrag zur Kenntnis des Kollereffektes. Schröter Helmut), Wochenbl. Papierfabrik, 1953, **81,** № 8, 267—272 (нем.)

Изучалось влияние размола древесной целлюлозы на бегунах сравнительно с размолом в роллах. При размоле на бегунах, в начале размола происходит укорачивание волокна почти на $^2/_3$ первоначальной длины, волокно сильно скручивается, раздавливается. Бумага, отлитая из такой массы, отличается меньшей плотностью, пониженной механич. прочностью, повышенной впитывающей способностью и большим растяжением. Действие размола на бегунах напоминает действие на волокно конц. р-ров щелочей. А. К.

20967. Роль сукна в процессе обезвоживания на бумагоделательной машине. Ниссан (The functions of the felt in water removal on the papermaking machine. Nissan Alfred H.), Tappi, 1954, **37,** № 12, 597—608; Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, **55,** № 13, 172—183 (англ.)

XUM

Исследовались факторы, способствующие и препятствующие эффективной работе сукон (С) из различных волокон (шерсть, хлопок, найлон, асбест) на столовых бумагоделательных машинах, работающих на средних и высоких скоростях. Основное назначение мокрых С — передача слабого еще бумажного полотна (БП) к сушильной части машины, с дополнительным обезвоживанием бумаги при прохождении прессовой части. При входе в зазор прессов С и находящееся на нем БП сжимаются с удалением из него большей части воды в течение долей секунды. От шерстяных С для мокрой части машины требуются высокая степень сжимаемости, большая упругость, большая гигроскопичность, достаточная прочность в отношении действия трения и натяжения и стабильность в слабокислой среде (pH 5,0); С сушильной части машины служат для ускорения теплопередачи от сушильных цилиндров БП за счет увеличения и улучшения контакта между бумагой и поверхностью сушильного цилиндра, поэтому они должны обладать ровной поверхностью, соответствующей типу изготовляемой бумаги; равномерной толщиной, достаточной прочностью, уравновешивающей действие натяжения и хорошей стабильностью размеров. В процессе сушки при контакте сушильного С с поверхностью сушильного цилиндра из БП сушильными С поглощается до 80% от кол-ва удаляемой воды. Эта остающаяся в С вода испаряется из него на пути свободного хода или на поверхности сукносушителя. Для повышения эффективности работы сушильных С они должны иметь тонкий шерстяной или найлоновый ворс на поверхности с бумажной стороны и гладкое плетение ткани из шерсти, найлона, асбеста, льна или хлопка с открытой структурой с другой стороны. Последним достигается хорошая абсорбция воды на бумажной стороне и легкость испарения последней с другой стороны. Скорость высыхания сушильных С может быть увеличена: удлинением пути свободного прогона С, установкой дополнительных сукносушителей и продувкой С обычным или подогретым воздухом. М. Б.

20968. Тонкие бумаги из беленой крафт-целлюлозы. **Холл** (Fine papers from bleached kraft. **Hall James E.**), Paper Mill News, 1954, **77**, № 30, 9, 10 (англ.)

Бумажная масса для тонких бумаг из беленой крафт-целлюлозы (КЦ) состоит из длинноволокнистой КЦ хвойных, коротковолокнистой КЦ древесины твердых пород и машинного мокрого и сухого брака. Смешивание КЦ длинно- и коротковолокнистой с браком производится в роллах или гидроразбивателях. Разработка готового массного потока осуществляется в мельницах Жордана, возможно использование рафинеров или сочетание мельниц Жордана и рафинеров. Однородность разработки волокна обеспечивается точностью регулирования консистенции массы перед мельницами Жордана (или рафинерами). Очистка массы осуществляется в три ступени вортрапами. Иногда для очистки используются сортировки Берда. Рекомендован напорный ящик машины открытого типа с напускным устройством системы Валлей. Формование бумаги улучшается регулированием действующего напора массы и соответствующей установкой губы выпускной линейки и металлич. фартука по отношению к положению грудного вала машины. Отмечается полезность установки двухвального каландра с валами большего диаметра и очень мягкой резиновой облицовкой и необходимость правильного выбора прессовых сукон. Изготовляемые тонкие бумаги отличаются хорошим качеством, стабильностью деформации, малой прозрачностью и более высоким сопротивлением надрыву. М. Б.

20969. Связующие для склеивания ящиков, хранящихся в условиях высокой влажности. **Седерлунд** (Cade sealing adhesives for high humidity container storage. **Sederlung W. W.**), Tappi, 1954, **37**, № 6, 171A—173A (англ.)

При склеивании тары (бумажных ящиков, картонок, мешков), предназначенной для хранения пищевых продуктов, в условиях обычно встречающихся т-р и влажностей, удовлетворительные результаты дает применение декстрина, содержащего буру. В особо суровых условиях, напр. при длительном воздействии капельно-жидкой воды, используются смоляные эмульсии или связующие из смол с наполнителями (пигментом, крахмалом и т. д.). Эти связующие быстро схватываются и могут применяться как для ручной, так и машинной проклейки. Н. Р.

20970. Целит — новый наполнитель в немецкой бумажной промышленности. **Мундс** (Celite — ein für die deutsche Papierindustrie neuer Füllstoff. **Munds**), Wochenbl., Papierfabr., 1954, **82**, № 18, 736 (нем.)

Целит (Ц) — торговое название для наполнителя, приготовленного из инфузорной земли. Ц отличается легкостью, пористостью, не деформируется при усадке. Для бумажной пром-сти имеются 4 различных по величине зерна и цвету сорта Ц. Добавление в бумажную массу 3—5% Ц улучшает ее обезвоживание на гаучвале и на прессах, а также качество бумаги (белизну, гладкость, прозрачность). Ц применим при произ-ве промокательной бумаги, салфеток, целлюлозной ваты. Т. И.

20971. Парафино-стеариновая эмульсия на стеарате калия. **Веселовская Н. П.**, Бум. пром-сть, 1955, № 7, 17—18

Предлагается следующая технология приготовления парафино-стеариновой эмульсии на калийном мыле, применяемая при изготовлении глянцевой бумаги: в расплавленную при 75—80° смесь 10 *кг* парафина и 3 *кг* стеарина постепенно, при интенсивном перемешивании, прибавляется сперва 2 *кг* аммиачной воды, разбавленной в 3 *л* воды, имеющей т-ру 30—35° (для омыления стеарина), затем р-р поташа (1 *кг* в 5 *л* теплой воды) для образования калийного мыла. Содержимое котла доводится до кипения для удаления CO_2, образующей пену в красящей суспензии. По прекращении нагрева в котел заливается 5 *кг* казеинового клея (стабилизатор-сгуститель), разбавленного в 10 *л* воды (имеющей т-ру 35—40°), и все содержимое тщательно перемешивается. Полученная эмульсия переливается в бочку и охлаждается до 35—40°, перед употреблением процеживается через частое сито. Л. М.

20972. Производство испытания сушильной части бумагоделательной машины. **Чалмерс** (Performance testing the dryer section of a paper machine. **Chalmers G. J.**), Pulp. and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 3, 236—243, 247 (англ.)

При испытании сушильной части бумагоделательной машины с целью определения скорости сушки и эффективности процесса, скорость сушки определялась как отношение часовой выработки или кол-ва испаряемой в сушильной части воды на единицу сушильной поверхности. Эффективность сушки — как расход пара на единицу продукции или на единицу испаряемой воды. Приведена методика работы и основные расчетные ф-лы для определения поверхности сушки, выработки продукции и кол-ва испаряемой влаги. Даны расчеты результатов испытаний и формы учета результатов. С. И.

20973. Аппарат для быстрого определения влажности щепы. **Прохоров А. В.**, Бум. пром-сть, 1955, № 7, 18—19

Аппарат для определения влажности щепы в произ-

водственных условиях состоит из цилиндра, изготовленного из медной сетки (диам. 180 *мм* и высота 250 *мм*, крышка съемная, ее ручка приспособлена к подвешиванию на крючок квадрантных весов) и сосуда с широкой сливной трубкой для погружения цилиндра. Навеска щепы в кол-ве 1 *кг* (с точностью до 10 *мг*) помещается в цилиндр, закрывается крышкой, запирающейся спец. устройством, погружается в воду и сильно встряхивается (до прекращения отделения пузырьков воздуха), затем петля крышки одевается на крючок квадрантных весов. На шкале заранее тарированной (в пределах от 20 до 55% влажности щепы) указывается процент влажности щепы. Л. М.

20974. О разносторонности бумаги. Пробер П. В., Бум. пром-сть, 1955, № 8, 12—14

Описан капельно-капиллярный метод для испытания бумаги на разносторонность. Приведены результаты испытаний бумаг различных типов. М. Б.

20975. Измерение блеска печатных упаковочных материалов. Бейтс (Gloss measurementson printed packaging materials. Bates J. Bertram), Paper, Film and Foil Converter, 1953, **27**, № 12, 21—22 (англ.)

Сообщение о приборах — измерителях блеска печатных упаковочных материалов. Б. Ш.

20976 П. Способ получения консервирующих (коптильных) жидкостей из сырого древесного уксуса. Гино (Verfahren zur Herstellung von Konservierungsflüssigkeiten aus rohem Holzessig. Guinot Henri Martin) [Soc. An. Les. Usines de Melle]. Пат. ФРГ 910058, 29.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1636 (нем.)]

Способ получения консервирующих жидкостей из жижки (Ж) (сырого древесного уксуса) состоит в: 1) экстрагировании р-рителями Ж для извлечения с одной стороны креозотоподобных смолистых составных частей, а с другой — жирных к-т. Выделенные смолистые компоненты нейтрализуют $NaHCO_3$, освобождают от р-рителя и снова соединяют с освобожденной от смолы и к-т Ж; 2) фракционированной перегонке креозотсодержащей органич. жидкости для освобождения от в-в вредных или ухудшающих запах; 3) фракционировании с применением селективных р-рителей; 4) удалении р-рителя, примененного для экстрагирования, посредством нагревания, до или после добавления водн. жидкости. Для получения водн. дисперсий облагороженной креозотовой фракции вместо водн. части Ж применяют воду. Полученные этим способом консервирующие жидкости применимы для процесса холодного копчения и удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым по запаху и вкусу. Л. К.

20977 П. Экстракция ценных продуктов из коры. Керт (Extraction of valuable products from bark. Kurth Ervin F.). Пат. США 2662893, 15.12.53

Способ получения ценных продуктов из древесной коры заключается в последовательной экстракции ее р-рителями: низшим алифатич. углеводородом, жидким в нормальных условиях ароматич. углеводородом или низшим галоидсодержащим алифатич. углеводородом и затем низшим простым эфиром. Первые два р-рителя извлекают фракции восков, а эфир — дигидрокверцетин. В приведенной схеме указаны дополнит. экстракции: водн. р-рителем для выделения таннина и низшим алифатич. спиртом — флобафена. Н. Р.

20978 П. Способ получения смеси органических кислот из коры пробкового дерева. Дюпон, Гиймона (Verfahren zur Gewinnung von Gemischen organischer Säuren aus Kork. Dupont Georges, Guillemonat Andrea) [Centre National de la Recherche Scientifique]. Пат. ФРГ 911494, 17.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 49, 11297 (нем.)]

Для получения смеси органич. к-т из коры пробкового дерева кору подвергают гидролизу или омылению. В последнем случае для выделения к-т в свободном состоянии образовавшиеся мыла подкисляют. К-ты экстрагируют органич. р-рителями, напр. уксусную к-ту уксусноэтиловым эфиром, CCl_4, трихлорэтиленом, CH_3OH или ацетоном. Из экстракта выделяют к-ты обычным способом. Полученный продукт может быть применен в мыловарении, в произ-ве эмульгаторов, мастик, восков, заменителей жирных к-т, смазок, очистительных средств, смачивающих в-в, антивспенивателей, каучука, пластмасс, лаков и т. п. Л. К.

20979 П. Способ сбраживания содержащих пентозы сахарных растворов, получающихся при гидролизе древесины или одревеснелых растительных материалов (Verfahren zum Vergären von bei der Verzuckerung von Holz oder holzhaltigen Pflanzenteilen entstehenden pentoschaltigen Zuckerlösungen) [Tornescher Hefe G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 920724, 29.11.54 [Das Papier, 1955, **9**, № 5/6, 28 (нем.)]

Для получения бутилового спирта, ацетона и соответствующих побочных продуктов, в качестве бродильной среды используются фракции, получающиеся в первых стадиях гидролиза с разб. к-тами, содержащие особенно много пентозанов; содержание пентоз в них может регулироваться добавлением последующих фракций. Стерилизации древесных гидролизатов после нейтрализации перед сбраживанием, как это бывает необходимо, в случае добавления затора из злаков или мелассы, не требуется. М. Н.

20980 П. Способ приготовления спирта. Розенквист (Process for the preparation of alcohol. Rosenqvist Sven O.) [Svenska Jastfabriks Aktiebolaget]. Канад. пат. 496524, 29.09.53

Способ приготовления спирта высокого качества при малых затратах пара, состоит в смешении более или менее сброженных сульфитных щелоков и первоначального р-ра, содержащего до брожения более 5% углеводов (более или менее полно сброженной мелассы) в соотношении по меньшей мере от 10 до 100 $м^3$ сульфитного щелока на 1000 *кг* мелассы (содержащей ~50% сахара). Смесь перегоняется или подвергается другой обработке для полного или частичного выделения содержащегося в ней спирта. Н. П.

20981 П. Способ выращивания микроорганизмов на сульфитных щелоках и на сахарных растворах, полученных при гидролизе лиственной древесины (Verfahren zur Gewinnung von Mikroorganismen aus Sulfitablaugen und Holzzuckerlösungen aus Laubhölzern) [Hefe-Patent G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 910044, 26.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1632 (нем.)]

Выращивание микроорганизмов, особенно дрожжей типа Torula, на сульфитных щелоках и на сахарных р-рах, полученных при гидролизе лиственной древесины, напр. бука, и содержащих свыше 1,2% редуцирующих сахаров, происходит при подщелачивании по лакмусу сбраживаемой жидкости в процессе брожения. М. И.

20982 П. Способ и приспособление для пропитки древесины и деревянных строительных деталей. Крюденер (Verfahren und Vorrichtung zur Imprägnierung von Holz und Holzbauteilen. Kruedener Hans Joachim, von). Пат. ФРГ 882001, 6.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 13 (нем.)]

Для защиты древесины от вредителей (животного и растительного происхождения) или же для снижения ее воспламеняемости и горючести, помимо введения консервирующей жидкости обычным способом при низком давлении, подается, одновременно или

XUM

после, ток воздуха и (или) газа при таком же давлении. Подача газа производится через небольшие, просверленные в древесине отверстия, расположенные попеременно с отверстиями для введения пропитывающей жидкости или ее смеси с воздухом и газом. Метод обеспечивает более глубокое проникание пропитывающего в-ва в древесину. Н. Р.

20983 П. Пиломатериал (прессованный). Г о с с (Sheet lumber. G o s s W o t h C.) [The sheetwood products Co.]. Канад. пат. 507428, 16.11.54

Доски жесткие, твердые (типа пиломатериалов) получают при нагреве и давлении из смеси древесного волокна и коричневой гнилой древесины, приведенной в пастообразное состояние и применяемой в качестве связующего. Древесное волокно и гнилую древесину берут соответственно (в %): 60—98 и 40—2,0; 70—95 и 30—5,0; 85 и 15. Т. И.

20984 П. Циркуляция варочного щелока в процессе сульфитной варки целлюлозы. Л о к м а н (Circulation of degistion liquor in sulfite pulp boiling. L o c k m a n C a r l J o h a n) [Aktiebolaget Rosenblads Patenter]. Пат. США 2699390, 11.01.55

Патентуется способ нагрева варочного щелока, состоящий в том, что циркулирующий щелок проходит через котел и внешний выносной подогреватель, обеспечивающий движение щелока над одной и той же поверхностью подогревателя в меняющихся периодически направлениях. Через определенные промежутки времени варочный щелок подводится к тому концу подогревателя, из которого он выводился в предшествующий период. Л. М.

20985 П. Фракционирование лигноцеллюлозных материалов. Х е р и т и д ж, В а н - Б е к к у м (Fraktionation of lignocellulose materials. H e r i t a g e C l a r k C., V a n B e c k u m W i l l i a m G.) [Weyerhaeuser Timber Co.]. Пат. США 2697701, 2697703, 21.12.54

Процесс обработки измельченного лигноцеллюлозного сырого материала для получения волокнистого продукта и хим. продуктов заключается в ступенчатой обработке лигноцеллюлозного материала щел. соединением, содержащим щел. металл, в присутствии воды, при атмосферном давлении и 20—140°; после обработки растворимый продукт извлекается водн. р-рителем и отделяется от лигноцеллюлозного материала для того, чтобы получить наряду с в-вами, перешедшими в р-р, волокнистый остаток; затем этот волокнистый остаток обрабатывается гипохлоритом щел. металла, содержащим 35—80 ч. NaOH на 100 вес. ч. сухого волокна; после обработки растворимый продукт извлекается водн. р-рителем и второй волокнистый остаток отделяется от этого р-ра; pH р-ра после отделения второго волокнистого остатка устанавливается ~7, содержание соли в указанном водн. р-ре увеличивается до конц-ии, близкой к насыщению; к р-ру добавляется к-та для осаждения лигнина, который отделяется и в р-ре остаются другие органич. в-ва, в том числе и полисахариды. По пат. 2697703 pH и содержание соли в водн. р-ре после отделения волокнистого остатка, полученного в результате обработки водн. р-ром гипохлорита щел. металла устанавливают так, чтобы вызвать осаждение лигнина, который отделяется. А. Я.

20986 П. Способ производства картона, бумаги и подобных материалов (Method of manufacture of cardboard, pasteboard, paper and the like). [Hellefors Bruks Aktiebolag]. Англ. пат. 697761, 30.09.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 1, 58 (англ.)]

Продукты большой прочности получают из растительных лигноцеллюлозных материалов, с коротким или поврежденным волокном (напр., из опилок), путем мокрого растирания или размола (до степени помола не менее 35° по Ш. Р.) в присутствии водн. р-ра щелочи (извести) конц. ⩽0,7 вес. % (в пересчете на NaOH) при т-ре ⩾50°. Перед мокрым размолом материалы могут быть измельчены приблизительно до ⩽10 *мм*. В. В.

20987 П. Способ отбелки древесины перекисью водорода и паста в качестве обрабатывающего средства для этого способа. В е б е р (Verfahren zum Bleichen von Holz mit Wasserstoffsuperoxyd und Zusatzpaste zur Gewinnung eines Behandlungsmittels fur das Verfahren. W e b e r G e r t r u d). Пат. ФРГ 889220, 7.09.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 11, 2563 (нем.)]

Древесина обрабатывается одновременно смесью перекиси водорода (конц-ия не выше 15%), жидкого стекла и соды. Добавки к перекиси для образования пасты состоят из растворимого стекла, кальцинированной соды и в-ва, обусловливающего образование пастообразной консистенции, напр. щавелевой к-ты. Если после первой обработки еще не достигается нужная степень отбелки, то операция повторяется. По окончании отбелки обработанная древесина хорошо промывается водой. Работа с 15% H_2O_2 значительно проще, надежнее и дешевле, чем с 30%-ной перекисью, употребляемой до сих пор. М. Н.

20988 П. Способ обработки целлюлозы и получение порошкообразной целлюлозы (Procédé pour le traitement de la cellulose et pour la fabrication de cellulose en poudre) [N. V. Onderzoekingsinstituut Research]. Франц. пат. 1037326, 16.09.53 [Chimie et industrie, 1953, 70, № 5, 935 (франц.)]

Целлюлозу с максим. влажностью 35% (по отношению к сухой целлюлозе) подвергают истиранию под давлением. Для получения целлюлозы в виде порошка, ее измельчают на молотковой или лопастной дробилке. В. В.

20989 П. Получение эфиров целлюлозы. А л л е н, Х о к с (Manufacture of cellulose esters. A l l e n J a m e s J., H a w k e s J o h n A.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 498929, 29.12.53

Процесс очистки эфира целлюлозы и высшей жирной к-ты, загрязненного свободной высшей жирной к-той (напр., стеариновой), заключается в экстракции данной к-ты из эфира целлюлозы при 40—60° смесью углеводородов (от 80 до 100 ч. на 1 ч. чистого эфира), кипящих в пределе 70—150°, в несколько приемов (6—9), используя каждый раз свежую порцию р-рителя (первая экстракция выполняется противоточным способом). В качестве примера указана обработка смешанного эфира целлюлозы уксусной и стеариновой к-т. Л. М.

20990 П. Получение триэфиров целлюлозы. С т о н м а н, К е й в, Х а м п с о н (Production of cellulose triesters. S t o n e m a n J. P., C a v e G. J., H a m p s o n H.) [Courtaulds, Ltd]. Англ. пат. 699027, 28.10.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 3, 258 (англ.)]

Для получения триэфиров целлюлозы (ацетатов) пропускают ацетилирующую жидкость, состоящую из этерифицирующего ангидрида $(CH_3CO)_2O$, катализатора и разбавителя, через неподвижный слой целлюлозы в условиях, при которых сохраняется волокнистая форма целлюлозы. Последняя применяется в форме листочков древесной целлюлозы толщиной 0,05—0,2, длиной 0,07—0,12 *см* и шириной ⩽9 *см*, плотность массы 0,3—0,8 (0,4—0,5 *г/см*³). Целлюлозу можно предварительно обработать жирной к-той (CH_3COOH). По этому способу могут этерифицироваться бо́льшие партии целлюлозы, чем применяемые до сих пор. Этерифицирующая жидкость может содержать только часть катализатора (20—25% от общего кол-ва катализатора) и циркулировать через целлюлозу,

причем ангидрид взаимодействует с влагой целлюлозы; затем добавляют остальное кол-во катализатора и циркуляция продолжается до образования триэфира целлюлозы. П. Ч.

20991 П. Получение порошкообразной алкилцеллюлозы. Колдуэлл (Production of alkyl celloloses in a powdered form. Caldwell W. A.) [Imperial Chemical Industries. Ltd]. Англ. пат. 710121, 9.06.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14205 (англ.)]

90 ч. волокнистой метилэтилцеллюлозы (6% CH_3O-групп, 19% C_2H_5O-групп) с плотностью 175 *г/л* смешивают с 80 ч. горячей воды, добавляют еще 100 ч. воды при 80° и перемешивают в течение 20 мин. Перемешивание продолжают, пока масса не остынет до 35°, и получившийся густой гель снова нагревают до 80°. Нагревание и охлаждение при непрерывном перемешивании повторяют, пока влажность массы не достигнет 7%. Алкилцеллюлоза превращается в порошок, который затем высушивается. З. Б.

20992 П. Раствор ацетилбутирилцеллюлозы. Егер (Solution of cellulose acetate butyrate. Yaeger Luther L.) [Nash-Kelvinator Corp.]. Пат. США 2652339, 15.09.53

Состав, содержащий смешанный эфир целлюлозы (в котором имеется 8—43% ацетилов и 15—22% бутирилов) растворяется в смеси р-рителей из жидкого органич. р-рителя, содержащего С, Н и О и примерно 5—90% нитропроизводного углеводорода предельного ряда с 1—3 атомами С. А. Х.

20993 П. Способ сжигания отработанных сульфатных щелоков. Бергстрем, Тробек (Sätt att förbränna sulfatavfallslutar. Bergström H. O. V., Trobeck K. G.). Швед. пат. 146874, 7,09.54

Способ сжигания отработанных сульфатных щелоков, характеризуется тем, что в отработанные щелока перед распылением или во время распыления пропускают O_2 или кислородсодержащие газы. Распыленный щелок подается в топку, где сжигается. К. Г.

20994 П. Обработка лигнинсодержащих материалов для придания им свойств органических ископаемых. Нордландер (Traitement de matériau ligneux destiné à lui donner des propriétés fossiles. Nordlander K. J. H.). Франц. пат. 1030342, 11.06.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 5, 918 (франц.)]

Материалы, содержащие лигнин вводят в водн. р-р (вода и культуральная среда для бактерий гниения). Амины, образующиеся в процессе гниения, проникают в материал и дают соли с продуктом, возникшим в нем в процессе гниения; после обработки материал высушивают. Н. Р.

20995 П. Производство целлюлозы из багассы (Production of pulp from bagasse) [Brown and Root Inc.]. Австрал. пат. 159840, 2.12.54

Для получения целлюлозы багассу обрабатывают во вращающемся автоклаве паром под давл. 7,0—8,8 *ат* в течение 30—60 мин., затем закачивают щел. р-р, вводят острый пар под давл. 7,0—8,8 *ат* и ведут варку в течение 30—60 мин. В. В.

20996 П. Способ производства влагопрочных клееных бумаг и картона. Вюншман, Зюссенгут (Verfahren zur Herstellung von Hochnaßfesten und geleimten Papieren, Kartons, Pappen und ähnlichen Erzeugnissen. Wünschmann Georg, Süßenguth Otto) [Zellstoffabrik Waldhof, Manheim-Waldhof und Bakelite Gesellschaft m. b. H.]. Пат. ФРГ 879358, 8.06.53 [Das Papier, 1953, **7**, № 23/24, L120 (нем.)]

Клееные бумаги, картон и т. п., обладающие высокой влагопрочностью, получают смешением бумажной массы с щел. р-рами продуктов конденсации с последующим осаждением последних на волокно добавлением к-т или солей. Дальнейшая обработка массы проводится обычным путем. В качестве продуктов конденсации применяют резолы, получаемые дальнейшей конденсацией в щел. среде новолачной смолы (образуемой в кислой среде) с формальдегидом. М. Б.

20997 П. Состав для покрытия картона, представляющий водную дисперсию сополимера бутадиена со стиролом и гидратированной алюмосиликатной глины. Ротер, Мак-Манус (Coating composition for paperboard comprising an aqueous dispersion of a butadiene-styrene copolymer and a hydrous aluminum silicate clay. Rother Richard J., McManus Albert R.) [Gaylord Container Corp.]. Пат. США 2672454, 16.03.54

Гомогенный состав для покрытия, предназначенный для образования барьера, препятствующего проникновению асфальта и других битуминозных материалов, наносимых в жидком состоянии на внутренние поверхности картонных емкостей, содержит следующие компоненты: ~463 *л* воды, (в *кг*) ~5,9 альгината натрия, ~1,36 едкого натра, ~907 гидратированной алюмосиликатной глины и ~174,6 водн. эмульсии сополимера бутадиена и стирола. Содержание твердого в-ва в композиции составляет ~56%. Применяемый сополимер содержит 40—45% связанного бутадиена и соответственно 55—60% связанного стирола. Е. З.

20998 П. Способ укрепления бумажного полотна волокнами или нитями и приспособление для этого. Бей, Келли (Verfahren und Vorrichtung zum Ausbreiten von fortlaufenden Faser-oder Fadengebilden in willkürlichen Mustern auf eine sich bewegende Oberfläche, insbesondere Papierbahn, zum verstarken derselben. Bay Ernest, Kelley William B.) [Owens Corning Fiberglas Corp.]. Пат. ФРГ 896291, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 42, 9657 (нем.)]

Движущееся бумажное полотно покрывается клеящими в-вами: асфальтом, животными клеями, растворимым стеклом, искусств. смолой. Волокна или нити наносятся потоком воздуха в произвольном порядке, после чего напрессовывается второе полотно. Т. И.

20999 П. Аппаратура и процесс покрытия бумаги. Грисхеймер, Хайделл (Apparatus and process for coating paper. Griesheimer Rudolph N., Hydell Robert C.) [The Mead Corp.]. Пат. США 2647842, 4.08.53

Процесс нанесения на поверхность бумаги, предназначаемой для печати, гладкого, отделанного слоя поверхностного покрытия, заключается в нанесении на поверхность бумаги слоя из жидкой, минер. суспензии, который затем приводится в контакт с подвижным, выравнивающим поверхность слоя устройством (вальцы), при одновременном охлаждении слоя поверхностного покрытия на это время. Процесс заканчивается, когда получается бумага с застывшим поверхностным покрытием, сохраняющим достигнутую гладкость. М. Б.

21000 П. Способ изготовления глянцевой бумаги (Procédé de fabrication du papier glacé) [United States Rubber Co.]. Франц. пат. 1026506, 28.04.53 [Rev. gén. caoutchouc, 1953, **30**, № 10, 765 (франц.)]

Сособ заключается в нанесении на поверхность бумаги тонкого, чрезвычайно блестящего покрытия в виде тонкого слоя водн. дисперсии термопластичного, смолоподобного полимера (смолоподобный сополимер стирола и акрилонитрила), имеющего т-ру перехода второго рода T_2 55—125°; сушке и нагревании в зоне глазирующего цилиндра при т-ре выше T_2 на 40—80°. При добавлении к смолоподобному полимеру пластификатора (каучукоподобный сополимер бутадиена и ак-

рилонитрила) т-ра отделки снижается; это снижение происходит в соответствии с кол-вом добавляемого пластификатора, практически изменяющимся в пределах 5—50% от веса смолоподобного полимера. М. Б.

21001 П. Способ производства сигаретной бумаги. **Шер, Леви** (Method of producing cigarette paper. Schur Milton O., Levy Robert M.) [Ecusta Paper Corp.]. Пат. США 2673799, 30.03.54

При производстве сигаретной бумаги, содержащей волокна целлюлозы и $CaCO_3$ в качестве наполнителя в очищ. бумажную массу для сигаретной бумаги вводят определенное кол-во $MgCO_3$ (из расчета ~4,99 *кг* $MgCO_3$ на 80 *м*³ массы 2,5%-ной консистенции), формуют ее на бумажной машине и вводят в лист бумаги в мокром состоянии достаточное кол-во фосфата аммония, чтобы в готовом продукте содержалось приблизительно 0,1—1% фосфата аммония. Л. М.

21002 П. Водостойкий силикатный клей для машинного производства картона. **Бейкер, Самс** (Water-resistant silicate adhesives for the machine fabrication of paper board. Baker Chester L., Sams Robert H.) [Philadelfia Quartz Co.]. Пат. США 2681290, 15.06.54

Схватывающий при нагревании жидкий силикатно-растительно-белковый клей, особенно пригодный в произ-ве картона на прессшпате, состоит из свежеприготовленной смеси растительного белкового материала (2—10% белка в смеси), водн. р-ра силиката натрия (2—55%) и воды до получения клея вязкостью 0,3—6 *пуаз* при т-ре приготовления. В качестве белкового материала берется растительный белок и растительный материал, в составе которого имеется растительный белок и углеводы, содержащий по крайней мере 10% белка. В р-ре силиката соотношение Na_2O к SiO_2 находится в пределах от 1 : 2 до 1 : 4. Клей содержит не более 20% нежелатинизированного крахмала, не содержит свободной щелочи, кроме имеющейся в силикате; вязкость клея повышается при нагревании даже при отсутствии заметного испарения воды. Клей при отсутствии крахмала сохраняет пригодность 15 мин., а при наличии до 20% крахмала—около недели. И. Э.

21003 П. Состав для придания непроницаемости картонным сосудам (Produit pour l'imperméabilisation des récipients en carton) [Cie française du Mono-Service]. Франц. пат. 1051776, 19.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2103 (нем.)]

Картонные горшки, служащие для хранения пищевых продуктов (меда, варенья), пропитывают следующим составом (в %): 17—смеси полистирола, полиэтилена, «гедоксила», «рильзана» и поливинилхлорида, 8—смеси хлорированного дифенила, бутилфталата и трикрезилфосфата и 75—р-рителя, напр., трихлорэтилена или аналогичных продуктов. Т. И.

См. также: 18959, 19407—19409, 19466, 20114, 20141, 20142

ИСКУССТВЕННОЕ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО

21004. Макромолекула как структурная основа волокнистых материалов. **Штаудингер, Штаудингер** (Das Makromolekül als Baustein der Faserstoffe. Staudinger Hermann, Staudinger Magda), Z. ges. Textilind., 1954, **56**, № 13, 805—808, 811 (нем.)

Обзорная статья о свойствах полиоксиметилена. Сопоставляются свойства этого полимера с целлюлозой. Рассматриваются основные закономерности формования волокон из некоторых синтетич. полимеров (полиэтиленоксид, полиаминокапроамид). Библ. 20 назв. Л. Б.

21005. О полидисперсности целлюлозы. I. Изменение фракционного состава целлюлозы по стадиям вискозного процесса. **Комото, Ягами, Кано** (重合度分布に關する研究. 第1報. ビスコース工程における重合度分布の變化. 甲元康雄, 矢上一夫, 叶昭親), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1954, **10**, № 5, 205—208 (япон.; резюме англ.)

Штапельное волокно было получено обычным методом из трех различных древесных целлюлоз (I). Фракционный состав I в каждой стадии технологич. процесса, т. е. исходной I, после мерсеризации, созревания и ксантогенирования, до прядения и для штапельного волокна определялся методом осаждения. Установлено большое различие в изменении фракционного состава в процессе произ-ва для различных исходных I. Результаты фракционирования I и испытания готового волокна позволяют предположить, что требуется большая однородность по фракционному составу исходной I, и, кроме того, следует по возможности избегать увеличения низкомолекулярных фракций в каждой стадии процесса. А. Я.

21006. Альгинат в текстильной промышленности. **Фулон** (Alginate in der Textilindustrie. Foulon A.), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 4, 323—324 (нем.)

Описаны исходное сырье, способ получения альгината (I) и области его применения в текстильной пром-сти: растворимое волокно, загуститель для печатания. Приведены данные о свойствах р-ров I: длительное нагревание выше 50—60° приводит к деполимеризации I и падению вязкости его р-ров. При охлаждении р-ры I не желатинизируют, но вязкость их повышается. Р-ры I при pH 4—10 очень стабильны, при $pH < 4$ р-ры I желатинизируют, при pH 2,8—3 выпадает из р-ра альгиновая к-та. При $pH > 10$ вязкость р-ров I резко падает, и при $pH > 12$ они коагулируют вследствие высаливания. А. Я.

21007. Новые синтетические волокна. **Роговин З. А.**, Природа, 1955, № 6, 93—95

Описание условий получения и свойств синтетич. волокна из полиакрилонитрила. З. Р.

21008. Волокна из поливинилхлорида. **Кох** (Polyvinylchlorid-Faserstoffe. Koch P. A.), Textil-Rundschau, 1955, **10**, № 5, 244—251 (нем.)

Обзор условий получения и свойств волокна из поливинилхлорида и хлорированного поливинилхлорида. Библ. 86 назв. З. Р.

21009. Новые работы по формованию вискозного волокна. **Роговин З. А.**, Текстильная пром-сть, 1955, № 7, 45—48

Обзор. З. Р.

21010. Пути повышения производительности щелочных пресс-ванн. **Меос А. И., Сорокин Я. З., Гайлевский Л. И., Шемков Н. К.**, Текстильная пром-сть, 1955, № 7, 9—11

Излагается разработанный авторами высоко-температурный режим щел. обработки целлюлозы при получении вискозного волокна. Рекомендуется щел. обработку целлюлозы проводить при 65—70°, так как при этом сокращается время обработки и повышается производительность пресс-ванн более, чем в 2 раза. Одновременно такой режим щел. обработки целлюлозы повышает ее реакционную способность и позволяет применять неравномерно высушенную целлюлозу или целлюлозу с влажностью 30% без нарушения технологич. процесса и ухудшения качества получаемой вискозы. Г. С.

21011. Об упругости и усталости капрона. **Матуконис А. В.**, Текстильная пром-сть, 1955, № 6, 33—37

Проведены испытания капроновых нитей номер 150 при нормальной т-ре и влажности. Установлено, что

ХИМ

деформация, возникающая под действием постоянной нагрузки, возрастает почти пропорционально логарифму времени. После разгрузки нити в течение 1—2 сек. исчезает 83—93% всей обратимой деформации. Отмечена неравномерность удлинения по длине нити. При многократных циклич. растяжениях существует гиперболич. зависимость между числом циклов до разрыва и величиной растяжения. «Предел выносливости» в испытанных условиях находится для капрона, повидимому, между 4—5% растяжения. В результате многократного растяжения капроновая нить рвется при нагрузке, меньшей исходной прочности нити. А. Р.

21012. Изучение загрязнения тканей. Часть I. Сравнение характера загрязнения некоторых волокон. Мацукава (繊維製品の汚れに關する研究. 第1報. 各種繊維による汚れ易さの比較. 松川哲哉), お茶の水女子大學自然科學報告, Отяномидзу дзёси дайгаку сидзэн кагаку хококу, Natur.Sci. Rept. Ochanomizu Univ., 1954, **5**, № 1, 109—118 (япон.; резюме англ.)

Загрязняемость тканей изучалась путем погружения их в суспензию сажи, разведенной в четыреххлористом углероде или в воде. Ткань, изготовленная из штапельного волокна, загрязняется легче, чем ткань из филаментарных нитей. Волокна без завитков, с гладкой поверхностью загрязняются труднее; хорошо абсорбирующие воду — легче. Некоторые типы волокон загрязняются различно, в зависимости от характера диспергирующего агента: амилан (японский найлон 6) легче загрязняется в CCl_4, чем в воде; винилон — наоборот. В обоих случаях наиболее легко загрязняется шерсть, наиболее трудно — ацетатный шелк. А. Р.

21013. О микроскопическом распознавании полиэфирных волокон. Бюлер, Цан (Über einen mikroskopischen Nachweis von Polyesterfasern. Bühler Heinrich, Zahn Helmut), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 6, 542 (нем.)

Для распознавания под микроскопом полиэфирных волокон (В) (терилен, дакрон или диолен) разработан способ их окрашивания р-ром. «Судан-фенол-красная» (0,5 *г* судановой красной 7В и 20 *см*³ 80%-ного фенола). В помещается в р-р на 60 сек., после чего промывается водой и дважды этанолом для удаления излишнего красителя. Под микроскопом В просматриваются в 50%-ном р-ре глицерина при увеличении в 60—270 раз. При указанной обработке концы полигликольтерефталевых В набухают и одновременно интенсивно окрашиваются в пурпурнокрасный цвет. В некоторых случаях В окрашиваются целиком. В других типов, натуральные и искусств., за исключением куралона (В из поливинилового спирта) и дайнеля, указанным составом или не окрашиваются, или растворяются в нем. Дайнель легко отличается от полиэфирных В тем, что поглощенный им краситель в течение 3 сек. полностью вымывается ацетоном. В куралон растворимо в теплой 25%-ной H_2SO_4. А. Р.

21014. Капроновое волокно, его свойства и новые области применения в электрической изоляции. Магидсон А. О., Тр. Всес. заоч. энерг. ин-та, 1955, № 6, 143—150

Обзор. Библ. 6 назв. Ю. В.

21015 П. Модифицированные полиэфиры. Линколн (Polyesters and their intermediates. Lincoln James) [British Celanese Ltd]. Англ. пат. 716877, 13.10.54 [J. Text. Inst., 1955, **46**, № 4, A218 (англ.)]

Полиэфиры, пригодные для формования волокна из расплава, могут быть получены из 4-(β-гидроксиэтокси)-3-хлорбензойной к-ты, этерифицированной CH_3OH или C_2H_5OH, или HCOOH, или CH_3COOH. Сравнительно высокая т-ра плавления полимера (280—285°) может быть снижена путем получения сополимера, напр. с гликольтерефталатом. Ю. В.

21016 П. Производство нитей и пленок из полимеров акрилонитрила (Production of filaments films and like shaped articles from acrylonitrile polymers) [British Celanese Ltd]. Англ. пат. 711344, 30.06.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 9, 423 (англ.)]

Для формования волокна из р-ров полиакрилонитрила предлагается коагулирующая жидкость, основным компонентом (или частью) которой является ароматич. или галоидсодержащий алифатич. углеводород. П. Ч.

21017 П. Процесс формования полиакрилонитриловых волокон (Process for spinning poly-acrylonitrile fibres) [Soc. Rhodiaceta]. Англ. пат. 706575, 31.03.54 [Brit. Rayon and Silk J., 1954, **31**, № 362, 77 (англ.)]

Обычно процесс формования волокна из р-ров полиакрилонитрила в диметилформамиде заключается в том, что р-р продавливается в шахту навстречу циркулирующему горячему воздуху, причем т-ра стенок поддерживается ∼530°. Патентуется способ прядения, аналогичный изложенному в англ. пат. 605579, при котором циркуляция воздуха происходит в закрытом объеме при более низкой т-ре стенок шахты. В качестве преимущества этого способа отмечается, что волокна и регенерированный р-ритель остаются почти бесцветными. Указывается, что в предлагаемом способе к р-рителю добавляется небольшое кол-во циклогексанона. Е. Р.

21018 П. Формование волокна из сополимеров акрилонитрила и винилиденхлорида. Даунинг, Друитт (Manufacture of filamentary material from copolymers of acrylonitrile and vinylidene chloride. Downing J., Drewitt J. G. N.) [British Celanese, Ltd]. Англ. пат. 720380, 15.12.54 [Summary Curr. Liter. Brit. Cotton. Ind. Res. Assoc., 1955, **35**, № 9, 322 (англ.)]

Волокно из сополимеров акрилонитрила и винилиденхлорида формуется из ацетоновых р-ров в прядильную ванну, состоящую, главным образом, из углеводородов. Ю. В.

21019 П. Прядение сополимеров акрилонитрила, находящихся в набухшем состоянии. Ротрок (Melt spinning polyacrylonitriles. Rothrock George Moore) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2706674, 19.04.55

Патентуется процесс прядения набухшего сополимера, содержащего ⩾85 вес.% акрилонитрила. Смесь, содержащую 40—65 вес.% сополимера и летучий органич. р-ритель, нагревают до 100—200° для получения размягченной массы, которую затем продавливают через сопло в атмосферу инертного газа при ∼20°. Ю. В.

21020 П. Прядильные растворы (Fiber spinning solutions) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 160269, 6.01.55

Патентуется прядильный р-р, содержащий смесь сополимера акрилонитрила (не менее 90%) и сополимера винилпиридина (не менее 30%). Сополимеры берут в таком отношении, чтобы в смеси содержание винилпиридина составляло 2—10%. К прядильному р-ру добавляют 0,02—5,0% (от веса р-ра) алкилэфира ароматич. сульфокислоты. П. Ч.

21021 П. Способ формования волокон, лент, пленок (Method of forming fibres, ribbons, films, and similar articles) [Industrial Rayon Corp.]. Англ. пат. 712042, 14.07.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 10, 469 (англ.)]

Высокопрочные волокна из р-ров полимеров и сополимеров акрилонитрила в этиленкарбонате получают при высоких скоростях формования этих р-ров в прядильную ванну из дипропиленгликоля. Последний

является хорошим коагулянтом для р-ров полимеров и сополимеров акрилонитрила в этиленкарбонате, при этом не имеет места процесс переэтерификации. П. Ч.

21022 П. **Новые синтетические волокна и способ их получения** (Nouveaux fils de polymères synthétiques et procédé pour les obtenir) [Soc. Rhodiaceta]. Франц. пат. 1077202, 5.11.54 [Ind. text., 1955, № 819, 139 (франц.)]

Патентуется способ получения матированного волокна из полиакрилонитрила и его сополимеров. Способ заключается в том, что к полиакрилонитрилу или его сополимерам в процессе прядения добавляется полистирол. Достаточно 1% полистирола для получения матового волокна. Полистирол можно добавлять в порошке или в р-ре. В качестве р-рителей применяются диметилформамид или бутиролактон. С. Б.

21023 П. **Способ получения упрочненных нитей или волокон из сополимера винилхлорида и акрилонитрила. Уолтер, Фримон** (Verfahren zur Herstellung gestreckter Fäden oder Fasern aus einem Mischpolymerisat von Vinylchlorid und Acrylsäurenitril. Walter Andrew Tainter, Fremon George Henry) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. ФРГ 921170, 9.12.54 [Textil-Praxis, 1955, **10**, № 2, 194 (нем.)]

Патентуется способ прядения сополимера винилхлорида и акрилонитрила (содержащего 30—75 вес.% акрилонитрила), растворенного в органич. р-рителе, с последующей вытяжкой свежеспряденной нити. Сополимер растворяется в ацетонитриле при т-ре не ниже 60°. Вязкость р-ра сополимера составляет 0,15—0,7. П. Ч.

21024 П. **Способ получения нитей и волокон из полимеров и сополимеров винилхлорида. Фёр** (Verfahren zur Herstellung von Fäden und Fasern aus Kunststoffen der Polyvinylchloridreihe. Föhr Fritz) [VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld]. Пат. ГДР 6925, 23.03.54

Предложен способ получения прочных волокон и нитей из поливинилхлорида, хлорированного поливинилхлорида и сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида. Полимер растворяют в смеси двух или большего числа органич. жидкостей, в одной из которых он ограниченно растворим. В качестве осадительной ванны применяют жидкости, смешивающиеся с р-рителями полимера и нерастворяющие полимер (напр., смесь вода-спирт-ацетон или вода-спирт). При формовании получают очень набухшее волокно, которое подвергают вытяжке на 700—1000%. При вытяжке р-ритель частично удаляется из волокна. Разрывная прочность волокон 27—30 *кг/мм*². Приведены различные варианты получения волокон из указанных полимеров. Пример: 12%-ный раствор поливинилхлорида в смеси CS_2 —$(CH_3)_2CO$ (в соотношении 1,5 :1 вес. ч.) поступает в прядильную ванну, состоящую из воды, спирта и ацетона (в соотношении 1 : 2 : 1 объемн. ч.). Затем волокно вытягивают на 700%. Фиксирование может быть проведено в чистом спирте или с добавками других в-в. Разрывная прочность волокна ~30 *кг/мм*². С. З.

21025 П. **Синтетические волокна типа полиакриламида. Амагаса** (Acrylamide-type synthetic fibers. Amagasa Masataka). Япон. пат. 2111, 21.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 2088 (англ.)]

Смесь 5 ч. полиэтилакрилата и 10 ч. жидкого аммиака нагревают в автоклаве при 100°; образующийся р-р охлаждают до ~20° и прядут с вытяжкой через отверстия диам. 0,08 *мм* и со скоростью 100 *м/мин*. П. Ч.

21026 П. **Способ формования волокон из синтетических полимеров** (Filage de matières organiques synthétiques fondues) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1057990, 12.03.54 [Teintex, 1954, **19**, № 11, 853 (франц.)]

По предлагаемому способу формования полимер загружается в обогреваемый цилиндр, внутри которого находится горизонтально расположенный вращающийся винт. Полимер, расплавляясь, передвигается винтом к насосику, который продавливает расплав через отверстия фильеры. Этот способ прядения применим для полиамидов и полиэфиров. П. Ч.

21027 П. **Усовершенствование процесса прядения линейных синтетических полимеров** (Perfectionnements dans le filage de polymères linéairs synthétiques) [Perfogit S. p. A.]. Франц. пат. 1081615, 21.12.54 [Ind. text., 1955, № 819, 139 (франц.)]

Патентуется способ предотвращения набухания шелка на шпулях после прядения. Для этой цели предлагается прясть в помещении, где т-ра воздуха 20—23°, а относительная влажность 45—50%. Если волокно после прядения выдерживается в этом помещении 2—36 час. (предпочтительно 18—26 час.), то при последующих операциях оно не набухает и разматывается без обрывности в помещении с относительной влажностью воздуха 65—70%. С. Б.

21028 П. **Способ получения нитей, волокон и пленок. Шлак** (Verfahren zur Herstellung von Fäden, Fasern oder Filmen. Schlack Paul) [Bobingen A.-G. für Textil-Faser]. Пат. ФРГ 921047, 6.12.54 [Textil-Praxis, 1955, **10**, № 2, 194 (нем.)]

Волокна и пленки, полученные из р-ров метилолполиамидов (I) перед дополнительной ориентацией (вытяжкой или вальцеванием), подвергаются процессу созревания (вылеживания), т. е. действию влаги при повышенной т-ре или разб. р-ров к-т с одновременной или последующей тепловой обработкой. Можно применять изделия из I, которые получаются из р-римых в спирте полиамидов, и подвергнуть изделия вылеживанию до образования нерастворимых в спирте и устойчивых к кипячению изделий. Можно также свежесформованные волокна, полученные при прядения р-ров I в кислые ванны, выдерживать в кислой среде до получения нужной степени созревания, а затем подвергать ориентации при повышенных т-рах. П. Ч.

21029 П. **Способ крашения пленок и нитей из полиакрилонитрила** (Procédé de teinture de feuilles an de fils de nitrile poly-acrylique) [Naphtol-Chemie Offenbach]. Франц. пат. 1061056, 8.04.54 [Bull. Inst. text. France, 1954, № 50, 141 (франц.)]

Патентуется способ крашения полиакрилонитриловых пленок и нитей в массе, отличающийся тем, что в приготовленный для прядения р-р вводят азо-компоненту (*n*-крезол, β-нафтол, 3-гидроксикарбазол и т. д.), стойкую диазосоль и стабилизаторы (диэтиламин, саркозин, метилтаурин и т. д.). После формования волокна или пленки азосочетание в них вызывают действием света (диффузный или прямой солнечный свет), обработкой к-тами или нагреванием. Способ применим также для крашения поливинилхлорида и поливинилиденхлорида. Л. Б.

21030 П. **Аппарат для ксантогенирования щелочной целлюлозы и одновременного растворения получаемого ксантогената. Торке, Маттес** (Vorrichtung zum Sulfidieren von Alkalicellulose und gleichzeitigen Lösen des entstandenen Xanthogenats zu Viscose. Torke Erich, Matthaes Werner) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 903736, 8.02.54 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 7, 673 (нем.)]

Горизонтальный цилиндрич. барабан снабжен для темперирования двойной рубашкой, в верхней части барабана находится распределительная трубка для подвода CS_2 и р-ра. Часть внутренней поверхности барабна соприкасается с дугообразными скребками. Скребки, соприкасающиеся с нижней частью стенок

барабана, служат также в качестве мешалки. Конструирование лопасти мешалки в виде скребка имеет то преимущество, что при ксантогенировании щел. целлюлоза не оседает между лопастями мешалки. С. З.

21031 П. Получение вискозы. Абеле (Verfahren zur Herstellung von Viscose in einem Arbeitsgang. Abele Eugen) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 904100, 15.02.54 [Textil-Praxis, 1954, 9, № 7, 673 (нем.)]

Патентуется метод получения вискозы в одном аппарате без отжима избыточной щелочи. Аппарат представляет собой смеситель, снабженный рубашкой для обогрева и охлаждения и мешалкой с плоскими лопастями, оборудованной на одном валу со смесителем. Лопасти перемещаются на небольшом расстоянии от боковых стенок смесителя и имеют отверстия, которые расположены таким образом, что отверстия одной лопасти не совпадают с отверстиями двух соседних лопастей. Для ускорения растворения ксантогената осуществляется циркуляция с помощью насоса. С. З.

21032 П. Получение вискозного шелка (Process for the manufacture of viscose rayon) [Algemene Kunstzijde Unie N. V.]. Англ. пат. 709986, 2.06.54 [J. Text. Inst., 1954, 45, № 12, 814 (англ.)]

Для уменьшения пены в прядильном р-ре и снижения засора фильер в вискозный р-р добавляют 0,12—0,24% (от содержания целлюлозы) катион-активного соединения $H(C_nH_{2n}O)_xNR(C_nH_{2n}O)_yH$, где R — алкильный радикал от C_{12} до C_{14}; $n = 2, 3$ или 4; $x + y \geqslant 5$ (напр., 15), ни x ни y никогда не равны нулю. П. Ч.

21033 П. Прядение гидратцеллюлозных волокон. Штудер, Виллиман (Production by spinning of cellulose hydrate filaments. Studer Martin, Willimann Louis) [Soc. de la viscose Suisse). Пат. США 2703270, 1.03.55

Способ получения высокоориентированных и высокопрочных гидратцеллюлозных волокон со степенью полимеризации >300, по которому прядут вискозный р-р со степенью этерификации ксантогената целлюлозы $\gamma > 60$ и степенью полимеризации целлюлозы, >300 при ~20° в коагулирующую ванну, содержащую 10—40 *г/л* H_2SO_4 и ⩽100 *г/л* N_2SO_4. Вытяжка волокна составляет 240%. Конечная скорость ⩽12 *м/мин*, причем нить все время находится под натяжением. П. Ч.

21034 П. Получение вискозного волокна (Procédé de filage de la viscose) [North American Rayon Corp.]. Швейц. пат. 299328, 16.08.54 [Chimia, 1954, 8, № 11, 268 (нем.)]

Вискозные волокна частично регенерируют в ванне, содержащей к-ту и соль Zn, затем пропускают при т-ре >60° через более разб. ванну того же состава. Присутствующий в ванне в миним. кол-вах окислитель окисляет выделяющийся H_2S до S и предотвращает образование ZnS. П. Ч.

21035 П. Извитые искусственные волокна. Исии (Crinkled artificial fibers. Ishii Kosuke) [Imperial Rayon Co.]. Япон. пат. 4825, 26.09.53 [Chem. Abstrs, 1953, 48, № 18, 11074 (англ.)]

Вискозный р-р со зрелостью 8—11 *мл* NH_4Cl по Готтенроту прядут в ванну, содержащую (в *г/л*) 60—80 H_2SO_4, 100 Na_2SO_4 и 15—20 $ZnSO_4$, причем натяжение постепенно повышается. Извитость волокна возникает после обработки в холодной или горячей воде. П. Ч.

21036 П. Крашение вискозного волокна в массе нерастворимыми пигментами. Агульон (Method for the pigmentation of viscose. Agulhon Marie Henri) [Manufactures de Produits Chimiques du Nord Etablissements Kuhlmann]. Пат. США 2706689, 19.04.55

Метод заключается в приготовлении устойчивой конц. суспензии пигмента в разб. водно-щел. (NaOH) р-ре низкозамещ. оксиалкилцеллюлозы и смешивании этой суспензии с вискозным р-ром перед прядением. Ю. В.

21037 П. Медноаммиачный прядильный раствор целлюлозы. Цунода, Та, Офука (Copper-ammonia cellulose spinning solution. Tsunoda Joshio, Ta Hidetoshi, Ohfuka Toshio) [Asahi Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 576, 2.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14232 (англ.)]

Суспензия $Cu(OH)_2$ или основной сернокислой меди в воде, содержащая небольшое кол-во NaOH, подвергается действию ультразвуковых волн с частотой 13500 *гц*. При этом образуются тонкие частицы размером —270 меш, которые могут применяться для получения медноаммиачных р-ров целлюлозы. П. Ч.

21038 П. Получение ацетилцеллюлозных волокон, обладающих лучшей окрашиваемостью. Колдуэлл (Cellulose acetate fibers with improved gyeing properties. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2675360, 13.04.54

Волокно из эфиров целлюлозы, окрашивающееся красителями для шерсти, содержит связанные остатки жирной к-ты с 1—4 атомами С и 10—40% от веса эфира целлюлозы линейного полиуретана следующего состава: $[-HN(CH_2)_nNR(CH_2)_nNHCOOXOCO-]_m$, где R — метил-, этил-, пропил-, изопропил- или бутил-радикал; X — алкиленовая группа, содержащая 2—6 атомов С, $n = 2—4$, $m = 20—200$. З. Р.

21039 П. Белковые волокна. Ферретти (Protein filaments. Ferretti A.). Австрал. пат. 158358, 2.09.54

Способ получения искусств. белковых волокон, отличающийся тем, что перед формованием белки адсорбируют (по крайней мере одну) растворимую соль Sn. Описан способ получения белковых волокон. П. Ч.

21040 П. Получение волокон из декстрана. Денистон (Dextran filament manufacture. Deniston George L.) [Commonwealth Engineering Co.]. Пат. США 2702231, 15.02.55

Прядильный р-р, содержащий 80—90% (от общего веса полимеров) нерастворимого в воде бензилового эфира декстрана, 20—10% низковязкой нитроцеллюлозы и р-ритель, растворяющий оба полимера, продавливается через фильеру в камеру, через которую продувается горячий воздух. Образующиеся в результате испарения р-рителя нити принимаются на бобину. З. Р.

21041 П. Извитые вискозное волокно и штапель. Исинада, Хара (Crinkled viscose and staple fibers. Ishinada Kikuo, Hara Hiromichi) [Kanegabuchi Textile Co.]. Япон. пат. 624, 16.02.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 3, 1699 (англ.)]

Для получения извитых вискозного волокна и штапеля их, после осадительной ванны соответствующего состава, пропускают через горячую воду при натяжении для фиксации. Последующую промывку водой, удаление CS_2, отбелку и кислую обработку проводят при 5—30° без натяжения. Штапельному или непрерывному волокну затем придают извитость погружением в воду при 70° или придание извитости и замасливание проводят в одну операцию погружением волокон в масляную ванну при т-ре >70°. О. С.

21042 П. Придание антистатических свойств гидрофобным волокнам. Мак-Карти (Antistatic treatment of hydrophobic fiber. McCarthy John Randolph). Пат. США 2676122, 20.04.54

В нецеллюлозные, гидрофобные текстильные волокна вводятся 0,02—2,0 вес.% антистатич. агентов общей ф-лы: $(AlkO)_x - P(=O) - [O(NX)H]_y$, где Alk-нормальная цепь насыщ., алифатич., первичных углеводородных радикалов с 8—16 атомами С, NX-оксиалкиленамин из группы этаноламинов, N-метилэтаноламинов и морфолина; x — целое число $\leqslant 2$, y — разница между 3 и x. З. П.

21043 П. Улучшение свойств полиакрилонитрилового волокна (Procédé pour anoblissement des fibres et autres formations en nitrile polyacrylique et de copolymérisats renfermant du nitrile polyacrylique, ainsi que des tissus obtenus à partir de ces fibres, d'autres formations et produits conformes à ceux obtenus par ledit procédé) [Heberlein und Co. A.-G.]. Франц. пат. 1053260, 1.02.54 [Teintex, 1954, **19**, № 9, 709 (франц.)]

Для улучшения гриффа и облегчения крашения полиакрилонитриловых волокон предлагается частичное омыление нитрильных групп на поверхности волокна. Омыление производится в течение нескольких дней в конц. р-рах щелочей при т-ре $\sim 20°$ или же при 50—100° в разб. р-ре щелочи. После щел. обработки полиакрилонитриловое волокно промывается водой, потом слабыми к-тами и вновь водой. Омыление можно проводить также конц. р-рами к-т (70—90% H_2SO_4 или HNO_3). А. П.

21044 П. Уменьшение электризуемости волокон из сополимеров акрилонитрила. Крессуэлл (Antistatic treatment of articles comprising vinyl resins and treated articles. Cresswell Arthur) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 500132, 23.02.54

Снижение электризуемости волокна из сополимеров, содержащих основное кол-во акрилонитрила, может быть достигнуто обработкой волокна водн. дисперсией, содержащей 0,5—5 вес.% антистатич. агента — моноалкилсульфата гуанидинмочевины, имеющего общую ф-лу $H_2NCONHC(NH_2)NH \cdot HOSO_2OR$, где R — алкильный радикал, содержащий 12—18 атомов С. Обработанное волокно должно содержать 0,2—4% антистатич. агента от веса сухого волокна. Обработке антистатич. агентом может подвергаться как сухое, так и свежесформованное набухшее волокно. Ю. В.

21045 П. Обработка волокон из поливинилового спирта. Накадзима, Осима (Treatment for polyvinyl alcohol-type fibers. Nakjima Masayoshi, Ohshima Ryoij). Япон. пат. 2110, 21.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 2088 (англ.)]

Волокна из поливинилового спирта после тепловой обработки погружают на несколько минут при $\sim 20°$ в р-р 1 ч. финилэтиленмочевины (I) в 79 ч. $(CH_3)_2CO$, промывают, сушат на воздухе и нагревают 10 мин. при 120°. При этом получают волокна, хорошо окрашивающиеся кислотными красителями. Могут применяться также производные I напр. изобутилэтиленмочевина, октадецилэтиленмочевина, диэтиленмочевина, полиметилендиэтиленмочевина, этилентиомочевина и фенилэтилентиомочевина. П. Ч.

21046 П. Повышение устойчивости волокна найлон к нагреванию и окислению (Stabilization of polyamides against the degradation effects of heat and oxygen) [Du Pont de Nemours and Co., E. I.]. Англ. пат. 722724, 26.01.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **71**, № 4, 204 (англ.)]

Введение в волокно найлон соединений меди, галоидных производных аммония, щел. и щел.-зем. металлов увеличивает его устойчивость к нагреванию и кислороду. Применяемые соединения меди должны быть растворимы в найлоне, напр. ацетат меди. Ю. В.

21047 П. Нити, пропитанные растворами синтетических полимеров, изменяющими их поверхность. Марсден, Мартин (Coated threads. Marsden R. J. B., Martin W. I. R.) [North British Rayon Ltd]. Англ. пат. 702829, 27.01.54 [Brit. Rayon and Silk J., 1954, **30**, № 359, 84 (англ.)]

При пропускании нитей через вязкую жидкость, состоящую из синтетич. полимера (напр., полимера или сополимера стирола, виниловых или акриловых мономеров), способного затвердевать, на поверхности нитей увлеченная жидкость образует неровности и утолщения, которые остаются на нити, а иногда, при содержании летучих р-рителей, превращаются в полые шарики. Если нить, проходя через жидкость, подвергается колебательным движениям, то на ее поверхности утолщения откладываются на одинаковых строго заданных расстояниях. А. П.

21048 П. Аппарат для получения ксантогената целлюлозы. Калп, Ванденберг, Чанс (Apparatus for producing cellulose xanthate. Kulp Maurice P., Vandenburgh Charles D., Chance Dorothy C.) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2689784, 21.09.54

Аппарат состоит из трех камер (К), расположенных друг над другом, так, что выход из верхней К совпадает с входом во вторую К, а выход из этой К совпадает с входом в третью К. В верхней К имеются расположенные друг над другом вращающиеся плоскости, разделяющие К на отдельные секции. Эти плоскости могут вращаться на 90°. Средняя К снабжена мешалкой и разбрызгивающим приспособлением для подачи жидкости. Подача жидкости регулируется автоматически с помощью соленоидного управления вентилей. Отверстия между тремя К, так же как входное отверстие в верхнюю К и выходное отверстие из нижней К имеют затворы. А. П.

21049 П. Аппарат для обезвоздушивания вискозных растворов. Малм (Apparatus for removing air from viscose solution. Malm Lawrence Louis) [Industrial Rayon Corp.]. Пат. США 2684728, 27.07.54

Непрерывное обезвоздушивание вискозы производится в аппарате, состоящем из бака (Б) и рубашки, расположенной над верхней частью Б. Хладоноситель охлаждает верхнюю часть Б, вызывая образование конденсата на внутренней стенке Б. Вискозный р-р поступает по трубе и распределяется по большому кол-ву трубок (так называемые распределительные трубки). В верхней части Б находится канал, образованный внутренней стенкой Б и усеченным конусом. В нижней части Б расположено распределяющее устройство, которое представляет собой закрытый сверху цилиндр, на верхней поверхности которого находится круглый желоб. Вискоза по распределительным трубкам поступает в канал и круглый желоб, откуда одновременно непрерывно стекает по внутренней стенке Б и наружной поверхности распределяющего цилиндра к отверстию, расположенному у основания Б. Прилагается схематич. чертеж Б. П. Ч.

21050 П. Насосы, служащие для продавливания жидкостей и вязких материалов через фильеры, для получения волокна (Pumps for extruding liquids of viscous materials under pressure through spinnerets to form threads) [Deutsche Edelstahlwerke A.-G.]. Англ. пат. 699477, 11.11.53 [J. Text. Inst., 1954, **45**, № 6, A388 (англ.)]

Срок службы нагнетающего жидкость насоса может быть значительно увеличен нанесением на поверхность соприкасающихся с жидкостью деталей покрытия из твердого карбида (напр., карбида вольфрама), который наносится на связующий подслой из легкоплавкого металла (напр., Co). Р. Т.

ХИМ

21051 П. Фильеры для формования волокон из расплава (Procédé pour le filage de polymères supérieurs en fusion, produits obtenus par ce procédé filières pour la mise en oeuvre de ce procédé, et procédé pour la fabrication de ces filières) [Onderzoekingsinstituut Research]. Франц. пат. 1026700, 30.04.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 45, 10364 (нем.)]

Фильеры, установленные в прядильной головке, изготовляются из сплава 70% Au и 30% Pt А. П.

21052 П. Фильера для формования волокна из расплава (Melt spinning of artificial filaments from high polymer substances und to spinnerets for use therein) [N. V. Onderzoekingsinstituut Research]. Англ. пат. 711038, 23.06.54 [Textil-Praxis, 1955, **10**, № 5, 501 (нем.)]

Донышко фильеры состоит их химически стойкой стали с вставками, в которых расположены отверстия. Эти вставки выполняются из благородного металла. Отверстия имеют конич. форму, что способствует получению равномерного волокна. А. П.

21053 П. Получение штапельного волокна из найлона. Лосби (Production of staple fibre. Loasby G.) [British Nylon Spinners Ltd.]. Англ. пат. 685564, 7.01.53 [Brit. Coffon Ind., Res. Assoc. Summary Curr. Litek, 1953, **33**, № 22, 730 (англ.)]

Жгут (Ж) найлоновых волокон разрезается на спец. аппарате на отрезки различной длины. Для этого Ж направляется с подающего барабана в канал и оттуда к периферии вращающегося диска. При выходе с диска Ж. разрезается ножом. Между подающим барабаном и вращающимся диском Ж проходит через направляющие приспособления, далее — через направители, закрепленные на коническом валу и вновь через направляющие приспособления. Направители на коническом валу имеют возвратно поступательное движение вдоль вала, благодаря чему Ж движется все время по изменяющейся поверхности конуса и скорость его движения меняется, благодаря этому при резке Ж получаются отрезки различной длины. А. П.

21054 П. Окраска текстильных волокон с целью отличия. Окада (Dyeing of textile fibers for identification. Okada Tokio) [Noguchi Research Institute, Inc]. Япон. пат. 3423, 21.07.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 14, 8554 (англ.)]

Ацетатное волокно непосредственно после прядения проходит через ванну, содержащую 0,1% $K_4Fe(CN)_6$ и 0,05% альгината Na, а затем через кислую ванну с $FeCl_3$. Волокно приобретает светлозеленую окраску, легко смывающуюся мыльным р-ром. Н. С.

21055 П. Синтетические волокна в производстве магнитной ленты для записи звука (Support magnétique pour enregistrement du son) [Farbenfabriken Bayer. A.-G.] Франц. пат. 1046813, 9.12.53 [Bull. Inst. text. France, 1954, № 47, 188 (франц.)]

Патентуется способ произ-ва магнитной ленты из искусств. или синтетич. волокна. Так, напр., полиамидное волокно из поликапролактама обрабатывается в ванне, содержащей полиэфир адипиновой к-ты, фталевой к-ты, и гексантриола (I), растворенный в смеси метиленхлорида, этиленхлорида и этилацетата, а также продукт присоединения толуилендиизоцианата к I, растворенный в смеси хлорбензола, толуола и метиленхлорида. Пропитанная нить проходит через сушилку при 80—150°, где происходит поликонденсация и образуется пленка. Затем нить обрабатывается р-ром полиэфира, адипиновой к-ты, I и бутиленгликоля в смеси хлорбензола, толуола и метиленхлорида, содержащей пигмент (γ-Fe_2O_3), смешанным с р-ром продукта присоединения диизоцианата, толуилена и I. Затем нить вновь проходит через сушилку при 80—150°. Для пропитки можно также применять волокна типа терилен или гидратцеллюлозные волокна. С. Б.

См. также: 19419, 20807, 20809

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

21056. Строение масла *Mallotus philippinensis.* **О'Нилл, Деннисон, Алерс** (The constitution of kamala oil. O'Neill L. A., Dennison A. C., Ahlers N. H. E.), Chemistry and Industry, 1954, № 26, 756—757 (англ.)

Показано, что свойства масла *Mallotus philippinensis* (небольшое время желатинизации 3—5 мин. при 278°, низкое гидроксильное число 24, низкое содержание глицерина 3,6%, кислотное число 28, число омыления 96) не согласуются с определенным по УФ-спектру содержанием (68%) трех сопряженных двойных связей (α-камлоленовой к-ты (I)). По мнению авторов, эти особенности могут быть объяснены тремя предположениями: а) масло содержит смесь триглицеридов с лактоном I, б) смесь триглицеридов с полиэфиром I, в) жирнокислотные карбоксильные группы статистически распределены между гидроксилами глицерина и I. Средний мол. вес масла (1130) и быстрая желатинизация исключают первое предположение. В любом из двух других случаев масло целиком или частично представляет собой полиэфир, а не простой триглицерид, как это предполагалось ранее. Н. Л.

21057. Масла семян *Clitoria ternatea* **и** *Entada phaseoloides.* **Гриндли, Берден, Акур** (The seed oils of *Clitoria ternatea* and of *Entada phaseoloides.* Grindley D. N., Burden E. H. W. J., Akour A. A.), J. Sci. Food and Agric., 1954, 5, № 6, 278—280 (англ.)

Исследованы состав и свойства масел семян *Clitoria ternatea* и *Entada phaseoloides*, полученных экстракцией петр. эфиром. Найдено, что вес одного семени *E. phaseoloides* 41,6 *г*, содержание (в %) ядер 53,61, масла в ядрах 7,00, воды 6,22, белков 19,54, золы 3,08, углеводов 63,18, клетчатки 0,98. Масло имеет золотисто-желтый цвет, число омыления 185,1 *мг* КОН на 1 *г* масла, неомыляемых 1,34%, общее содержание жирных к-т 94,60%, n_D^{40} 1,4622, ИЧ 87,83, родановое число 63,63; состав жирных к-т (в %): линолевой 30,6, олеиновой 40,5, насыщ. к-т C_{16} и C_{18} 20,4, высших насыщ. к-т C_{20} — C_{24} 8,5. Вес 100 семян *C. ternatea* 4,44 *г*, содержание (в %) влаги в семенах 5,68, масла 11,76, белков 41,19, золы 3,48, клетчатки 0,66, углеводов 37,23; масло зеленовато-желтого цвета, число омыления 178,7 *мг* КОН на 1 *г*, неомыляемых 2,99; общее содержание жирных к-т 91,01; n_D^{40} 1,4589; ИЧ 72,91; родановое число 57,51. Состав жирных к-т (в %): линолевой 16,7, олеиновой 52,3, насыщ. к-т C_{16} и C_{18} 25,8, высших насыщ. к-т C_{20}—C_{24} 5,2. Н. Л.

21058. Спектроскопическое исследование масла *Trichosanthes cucumeroides* **и** *Trichosanthes anguina.* **Алерс, Деннисон** (The spectroscopic examination of snake gourd oils. Ahlers N. H. E., Dennison A. C.), Chemistry and industry, 1954, № 21, 603 (англ.)

Исследовано с применением УФ- и ИК-спектроскопии масло семян двух разновидностей *Trichosanthes* — японской (*T. cucumeroides*) и индийской (*T. anguina*). Масло получено экстракцией измельченных семян петр. эфиром (40—60°) с выходом 22 и 30%, n_D^{25} 1,494 и 1,496, кислотным числом 5 *мг* КОН на 1 *г* масла и 7 *мг* КОН на 1 *г* масла для японской и индийской разновидно-

стей, соответственно. При изучении УФ-спектра (в циклогексане) найдены три максимума (при 275, 265 и 287 *мμ*), характеризующие сопряженную триеновую систему. ИК-спектр указывает на *цис-транс*-расположение двойных связей. Найдено, что масло *T. cucumeroides* содержит 37%, а масло *T. anguina* 41% пуниковой к-ты или ее изомера (с *цис, цис, транс*- или *транс, цис, цис*- расположением двойных связей). Эта же к-та ранее была обнаружена в масле семян *Punica granatum*. Н. Л.

21059. Фракционирование хроматографией на колонке масла из жмыха маслин. Г р а с и а н, В ь о к е (Fraccionamiento del aceite de orujo de aceituna en columna cromatográfica. G r a c i á n J a i m e, V i o g u e E d u a r d o), Grasasy Aceites, 1954, **5**, № 3, 115—127 (исп.)

Из масла, полученного экстракцией жмыха маслин, хроматографией на колонке силикагеля, выделена фракция, не растворимая в петр. эфире, состоящая из продуктов окисления и полимеризации масла, образовавшихся во время его хранения и вызывающих затруднения при переработке. К. Г.

21060. Герметический сепаратор для рафинации растительных масел. С а л л и в а н (The hermetic separator as a new approach to vegetable oil refining. S u l l i v a n F r a n k E.), J. Amer. Oil Chemists. Soc., 1954, **31**, № 9, 361—363 (англ.)

Описано применение для рафинации растительных масел герметич. сепаратора, не имеющего недостатков, присущих сепараторам открытого типа (вспенивание рафинируемой массы, окисление горячего масла кислородом воздуха, образование пены). Приведена схема технологич. процесса и размещения аппаратуры рафинационного отделения з-да, оборудованного герметич. сепараторами. Г. Ф.

21061. Анализ масличных семян. К р а м п л е р (Measurements on oil bearing seeds. C r u m p l e r P. J.), Marconi Instrum., 1954, **4**, № 6, 136—137 (англ.)

Для определения влажности масличных семян рекомендуется электронный влагомер типа TF 933 A, действие которого основано на изменении электропроводности в-ва в зависимости от изменения его влагосодержания. Влагомер градуируется по показателям влажности, определяемым стандартным весовым методом при одной и той же масличности на абс. сухое в-во. В случае, если масличность испытуемого образца отклоняется от той, при которой градуирован аппарат, то показания последнего пересчитываются по ф-ле: $M_2 = 100M_1 \cdot (100-\alpha_2)/[100 \quad (100-\alpha_1) - M_1(\alpha_2 - \alpha_1)]$, где M_2 — определяемая влажность семян при их масличности α_2 (на абс. сухое в-во) и M_1 — влажность этого образца по показанию влагомера, градуированного при масличности α_1. Г. Ф.

21062. Ускоренный метод определения масличности семян подсолнечника. Д у б л я н с к а я Н. Ф., Краткий отчет о науч.-исслед. работе за 1952 г. Всес. н.-и. ин-та маслич. культур. Краснодар. 1953, 137—144

Для ускоренного определения масличности семян подсолнечника предложены два метода, не требующие сложного оборудования и высокой квалификации лаборантов, не трудоемкие и по точности соответствующие стандартному методу. Для прямого определения жира, извлекаемого р-рителем, 100 *г* средней пробы семян измельчается на лабор. дисковой мельнице, берется точная навеска (10 *г*) и 5 мин. встряхивается со 120 *мл* CCl_4 в склянке с притертой пробкой емкостью 250 *мл*, после чего смесь фильтруется в сосуд, помещенный в стакан, наполненный водой с т-рой 20°. От 25 *мл* отфильтрованного р-ра, помещенного в тарированную конич. колбочку, отгоняется на кипящей бане р-ритель, остатки которого удаляются 4 мин. продуванием струи горячего, затем холодного воздуха с помощью электрич. вентилятора. По весу масла с помощью таблицы, составленной для указанных условий анализа, определяется содержание масла в семенах. Для определения масличности по обезжиренному остатку 100 *г* средней пробы очищ. семян измельчается до тонкого помола. Навеска (10 *г*) встряхивается 5 мин. со 120 *мл* CCl_4 в склянке емк. 250 *мл*, затем смесь количественно переносится на воронку Бюхнера и р-ритель отсасывается с помощью вакуум-насоса Комовского. Остаток промывается тремя порциями по 25 *мл* CCl_4 и сушится до постоянного веса с помощью ИК-лампы или в термостате. Процентное содержание масла в воздушно-сухих семенах определяется по ф-ле $x = [n - (a + +b) \cdot 100]/n$, где n —навеска воздушно-сухих семян, a — вес обезжиренного остатка, b — содержание воды в навеске. К полученному результату прибавляется 0,5% (величина, установленная опытами, определяющая кол-во адсорбируемого масла обезжиренным остатком семян подсолнечника). Затрата времени на проведение анализа по первому методу — 30 мин., по второму — 20 мин. Г. М.

21063. Состав жирных кислот и глицеридов жира индийского крокодила (*Gavialis gangeticus*). **П а т х а к, П а н д е** (The component acids and glycerides of indian crocodile (*Gavialis gangeticus*) fat. P a t h a k S. P., P a n d e G. D.), J. Sci. Food and Agric., 1955, **6**, № 1, 48—53 (англ.)

Изучен состав жирных к-т и глицеридов жира крокодила *Gavialis gangeticus*. Исследовался образец нейтр. жира с ИЧ 72,6. Полученную смесь жирных к-т разделяли спиртосвинцовым методом на две группы, каждую из них превращали в метиловые эфиры и последние подвергали фракционированной перегонке. Найдено, что в смеси жирных к-т содержится (в %) 25,8 пальмитиновой, 8,7 стеариновой, 4,2 миристиновой, 0,2 лауриновой к-ты и ненасыщ. к-ты C_{14} (2,0), C_{16} (11,6), C_{18} (35,5), C_{20} (10,0) и C_{22} (2,0). Состав глицеридов (определен кристаллизацией нейтр. жира из ацетона при +18° и при —18°) (в %): 2,5 трипальмитина, 2,2 дипальмитостеарина, 2,8 пальмитодистеарина, 0,6 тетрадециленомиристопальмитина, 0,6 гексадециленолауромиристина, 7,4 гексадециленомиристопальмитина, 1,5 C_{18}-миристопальмитина, 11,5 C_{18}-пальмитостеарина, 6,1 C_{18}-дипальмитина, 3,6 тетрадециленогексадециленомиристина, 6,0 гексадецилено-C_{18}-миристина, 15,5 гексадецилено-C_{18}-пальмитина, 0,6 C_{18}-гадолеопальмитина, 15,3 C_{18}-гадолеостеарина, 2,4 гадолео-C_{22}-пальмитина, 21,4 ди-C_{18}-пальмитина. Н. Л.

21064. Определение перекисных соединений на фильтровальной бумаге. Т ё й ф е л ь, Ф о г е л ь (Filtrierpapier- Test zum Nachweis peroxydischer Verbindungen. T ä u f e l K., V o g e l R.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 6, 393—399 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Описан полумикрометод качественного и колич. определения перекисных соединений на фильтровальной бумаге при помощи р-ра сульфата 2-валентного железа и роданистого аммония. На фильтровальную бумагу наносят 1—1,5 *мг* жира в ацетоне (5%-ный р-р), обрабатывают р-ром реагента при ~20° на рассеянном дневном свету. По интенсивности окрашивания судят о величине перекисного числа. Р-р готовят следующим образом: в 50 *мл* 10%-ного чистого роданида аммония, содержащего 0,5 *мл* конц. HCl-к-ты, растворяют 5 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, добавляют 0,3 *г* порошка железа, хранят в закрытом сосуде. 5 *мл* р-ра вливают в 45 *мл* смеси равных частей сухого ацетона и дистилл. воды. Приведены таблицы зависимости величины перекисного числа от времени окисления для некоторых масел. Метод пригоден для изучения действия противоокис-

лителей, контроля технологического процесса и др.
А. В.

21065. Определение антиоксидантов путем хроматографии на бумаге. Гандер (Papierchromatographischer Nachweis von Antioxydantien. Gander R. F.), Fette. Scifen Anstrichmittel, 1955, **57**, № 6, 423—425 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Описан метод хроматографич. разделения двух или трех противоокислителей в спирт. экстрактах свиного жира или маргарина. Хроматографирование проводят на фильтровальной бумаге с применением различных смесей р-рителей: А — метанол, амиловый спирт, бензол, вода (2 : 1 : 1 : 1); В — вода, ацетоуксусный эфир (97,5 : 2,5); С — метанол; D — бутанол, лед. CH_3COOH, вода (4 : 1 : 5). Хроматограмму опрыскивают: *а*) 1%-ным спирт. р-ром $AgNO_3$ и далее после высушивания — 1%-ным аммиачным р-ром, *б*) 2%-ным водн. р-ром буры и далее 0,01%-ным спирт. р-ром 2,6-дихлорхинонхлоримида. Проявитель «*б*» рекомендуется для определения бутилгидроксианизола(I)и тетраметилтиурамиддисульфида (II). Приведены величины Rf в р-рителях A, B, C и D для: этилгаллата, бутилгаллата, додецилгаллата, нордигидрогуаретовой к-ты, тенокса, пропилгаллата, I, норконинедендрина, II, кварцетина, пальмитата аскорбиновой к-ты, α-токоферола, галловой к-ты. Хроматографируют обычным путем. Подъем на 20 *см* происходит при применении р-рителя А — через 6—7 час., В — 2,5—3 час., С — 2,5 час., Д — 15 час. Листы бумаги, высушенные на воздухе, опрыскивают «*а*» или «*б*». Методика: 40 *г* жира или маргарина растворяют в 200 *мл* петр. эфира (т. кип. 42—68°) при слабом нагревании. Р-р встряхивают в делительной воронке с 20 *мл* 96%-ного спирта в течение 3 мин. Отделяют 3—4 *мл* спиртового слоя. Если в жире содержится 0,005—0,01% противоокислителя, то концентрирование спирт. р-ра обычно не требуется. Для каждого анализа наносят на фильтровальную бумагу по каплям 0,02 *мл* р-ра и высушивают. Так как α-токоферол таким путем в жире не определяется, необходимо двукратной экстракцией спиртом удалить все другие противоокислители; затем в р-ре петр. эфира его определяют колориметрически. В маргарине токоферол обычно определяется хорошо. Хорошие результаты получены при определении этилгаллата и галловой к-ты (опрыскивание $AgNO_3$). Метод не пригоден для колич. определения, так как противоокислители при их выделении из жиров распределяются между двумя фазами — спирт и спирт + петр. эфир.
Т. Р.

21066. Гидрирование жиров. Гидрирование жира сабало. Вайсглусс, Бреннер (Hidrogenacion de aceites. Hidrogenacion de un aceite de pescado (Sabalo). Waisgluss Fernando, Brenner Rodolfo R.), Industria y química, 1955, **17**, № 1, 13—18, 21, 39 (исп.)

Жир рыбы сабало (*Prochilodus lineatus*) гидрирован под давл. 1 *ати* при 182—184° в присутствии 2% Ni. Характеристика исходного жира (в скобках — конечного продукта гидрирования), кислотность в % (на олеиновую к-ту): 0,36 (0,70), n_D^{60} 1,4600 (1,4513), т. пл. 26,0 (56,3), И Ч 93,2 (18,2) число омыления 198,4 (195,0); насыщ. к-т, в % 35,48 (80,09), т. пл. 48,0 (57,8), число омыления 216,9 (201,0), средний мол. в. 258,7 (279,1).
К. Г.

21067. Качественные требования к гидрогенизированным жирам. Гофман (A hidrogénezéssel keményitett zsiradékok minöségi követelményei. Hoffman Géza), Élelm. ipar, 1953, **7**, № 7, 251—256 (венг.)

Обсуждено влияние условий гидрогенизации масел и жиров, в частности, влияние т-ры процесса на кислотный состав саломасов, т-ру плавления и на другие физ. свойства.
Г. Ю.

21068. Быстрый метод количественного определения никеля в саломасе. Лесюис А. А., Овчаренко В. Е., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 3, 26—27

Описан колориметрич. метод быстрого колич. определения Ni в саломасе. 5—10 *г* анализируемого саломаса 40—45 мин. кипятят с 5—8 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,05) на песчаной бане. Прибавляют 8—10 *мл* петр. эфира, отделяют водн. слой, верхний слой дважды промывают дистилл. водой. Объединенные водн. р-ры фильтруют в мерную колбу, приливают 2 *мл* 20%-ного р-ра сегнетовой соли, 5—7 *мл* 10%-ного NaOH, 5 *мл* 3%-ного р-ра надсернокислого аммония и 5 *мл* 1%-ного р-ра диметилглиоксима в 5%-ном р-ре NaOH, колбу встряхивают 1—2 мин., доливают до метки дистилл. водой и через 5 мин. приступают к колориметрированию. Определения проводились на колориметре «КПЛ-2М», позволяющем анализировать р-ры с содержанием Ni 0,0002—0,0014 *мг/кг* с достаточной точностью.
Н. Б.

21069. Колориметрический метод определения никеля в гидрогенизированных жирах. Венгерова Н. В. Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 3, 25—26

Предложена методика колориметрич. определения содержания Ni в саломасе. 2 *г* гидрогенизированного жира (пищевого) сжигают на песчаной бане и прокаливают в муфеле 20—30 мин. К золе прибавляют 1—2 *мл* царской водки и выпаривают досуха. К остатку прибавляют 1—2 капли HCl и 6 *мл* дистилл. воды. К р-ру приливают 1 *мл* 20%-ного р-ра сегнетовой соли, 1 *мл* 5%-ного р-ра NaOH, 1 *мл* 3%-ного р-ра персульфата аммония (или 0,01 н. водн. р-ра иода) и 1 *мл* 1%-ного р-ра диметилглиоксима в 5%-ном р-ре NaOH. Полученный р-р колориметрируют в концентрационном колориметре через 10 мин. после сливания. Стандартный р-р содержит в 1 *мл* ~0,02 *мг* Ni. Содержание в анализируемом жире рассчитывают по ф-ле $h_2T/h_1a \cdot 10000$ *мг/кг*, где h_1—высота столба анализируемого р-ра, h_2— высота столба стандартного р-ра, T—содержание Ni в 1 *мл* стандартного р-ра, a — навеска жира в *г*. Метод хорошо воспроизводим и апробирован с хорошими результатами на ряде з-дов.
Н. Б.

21070. Приготовление чистой рицинолевой кислоты из жирных кислот касторового масла образованием комплекса с мочевиной. Мехта, Рао (Preparation of pure ricinoleic acid from castor oil fatty acids by urea-adducts. Mehta T. N., Rao B. Y.), Indian Soap J., 1954, **20**, № 5, 119—121 (англ.)

Выделение рицинолевой к-ты (I) из смеси жирных к-т касторового масла (М) было выполнено на основе способности ацетата I не образовывать комплекса с мочевиной (II), тогда как остальные к-ты, входящие в состав М, образуют кристаллич. комплекс с избытком II. Смесь жирных к-т, выделенных омылением М, ацетилируют уксусным ангидридом. К 50 *г* ацетилированной смеси жирных к-т, растворенной в 1060 *мл* C_2H_5OH, добавляют 200 *г* II; нагревают при 65—70° до полного растворения и оставляют на ночь при ~20°. Комплекс жирных к-т с II отфильтровывают; из фильтрата, содержащего ацетилированную I, последовательно отгоняют 500, 200 и 175 *мл* C_2H_5OH, каждый раз отделяя выпадающий комплекс с II. Выделенный ацетат I (И Ч 76,15, число омыления 323,1; n_D^{25} 1,4643) омыляют и получают I, выход 64%, И Ч 84,43; число нейтр-ции 185 (указывает на незначительное присутствие лактидов), n_D^{25} 1,4703; ацетильное число 160,9. Чистота I по И Ч 99,1%, по числу нейтр-ции 98,26%.
Н. С.

21071. Эпоксидирование и гидратация производных ненасыщенных жирных веществ. Блезо (Époxydation et hydroxylation des dérivés insaturés des

XUM

corps gras. Blaizot P.), Oléagineux, 1955, **10**, № 5, 311—317 (франц.)

Описан способ получения окисей (эпоксидов) из ненасыщ. жирных к-т и их эфиров при действии на них гидроперекисей бензойной, фталевой, уксусной, муравьиной к-т. Гидроперекиси получают следующим способом: к 100 *г* лед. CH_3COOH, содержащей 1,5% конц. H_2SO_4, добавляют 25 *г* H_2O_2 (30%-ной). Через 16 час. получают надуксусную к-ту (I) с выходом 77%. При получении надмуравьиной к-ты добавление H_2SO_4 (как катализатора) необязательно. Для эпоксидирования метилолеата I в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и холодильником, помещают 69,8 *г* р-ра гидроперекиси к-ты, содержащей 0,09 моля I, что соответствует 0,103 моля 50%-ной H_2O_2. Добавляют 3,5 *г* тригидрата ацетата натрия (для связывания H_2SO_4), затем по каплям в течение 20 мин. приливают 29,6 *г* метилолеата при 28—31° (охлаждение лед. водой) и выдерживают при 45° в течение часа. Смесь разбавляют водой, масляный слой отделяют, промывают р-ром $NaHCO_3$, водой и высушивают под вакуумом в течение часа на водяной бане. Получают 31 *г* прозрачного желтого масла, содержащего 4,51% эпоксидного кислорода. Выход эпоксида 87,6%. Эпоксидация надмуравьиной к-той: смешивают 2 моля метилолеата и 0,66 моля муравьиной к-ты (90%-ной). При легком перемешивании прибавляют 2 моля H_2O_2 (50%-ной при 25—28°) после чего т-ру поддерживают 40—30° в течение 24 час. Масляный слой отделяют, промывают, высушивают при 100° под вакуумом. Получают 611 *г* желтого продукта, содержащего 3,48% эпоксидного кислорода. Отмечено, что эпоксиды легко гидролизуются и образуют оксисоединения с хорошим выходом. Для получения последних смешивают 75 *г* метилолеата, 65 *г* уксусной к-ты и 15 *г* воды. При перемешивании добавляют по каплям 65 *г* H_2SO_4; при 100° добавляют маленькими порциями 100 *г* персульфата аммония, кипятят 1,5 часа. Реакционную массу выливают в большое кол-во воды, экстрагируют эфиром, промывают, высушивают и р-ритель отгоняют под вакуумом. Получают продукт с ИЧ 1,7. В этих условиях эпоксидных соединений не образуется. Описано применение эпоксидов эфиров (пластификаторы поливинилхлорида, стабилизаторы каучука, красители, сиккативы, смазочные продукты и т. д.). Т. Р.

21072. Хроматография на бумаге эфиров ненасыщенных жирных кислот в виде соединений с ацетатом ртути. Иноуэ, Нода Хираяма (Paper chromatography of unsaturated fatty acid esters as their mercuric acetate addition compounds. Inouye Yoshiyuki, Noda Manjiro, Hirayama Osamu), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 3, 132—135 (англ.)

Описано применение хроматографии на бумаге к разделению смеси эфиров ненасыщ. жирных к-т в виде их соединений с ацетатом ртути, с образованием ацетоксимеркуриметоксипроизводных. Исследовались к-ты: 9-деценовая (**I**), 10-ундеценовая (**II**), 9-додеценовая (**III**), 9-тетрадеценовая (**IV**), 9-гексадеценовая (**V**), олеиновая (**VI**), эруковая (**VII**), 2-додеценовая (**VIII**), 2-тетрадеценовая (**IX**), 2-гексадеценовая (**X**), 2-октадеценовая (**XI**), элаидиновая (**XII**), брассидиновая (**XIII**), линолевая (**XIV**), линоленовая (**XV**), β-элео-стеариновая (**XVI**), стеароловая (**XVII**), бегеноловая (**XVIII**), рицинолевая (**XIX**). К-ты этерифицируют метанолом и обрабатывают ацетатом ртути: смесь метилового эфира ненасыщ. жирной к-ты и 20% избыток ацетата ртути в абс. метаноле (1—2 *мл* метанола 1 *г* ацетата ртути) нагревают ~30 мин. при 80°, добавляют большое кол-во дистилл. воды, и нижний масляный слой промывают несколько раз дистилл. водой. Масло экстрагируют эфиром, промывают водой, высушивают сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток в виде бесцветного вязкого масла (выход почти теоретич.) сохраняют в темноте. Для хроматографирования реакционную смесь разбавляют эфиром или бензолом и встряхивают с небольшим кол-вом воды. Верхний слой непосредственно хроматографируют, употребляя тетралин и бензин (т. кип. 140—170°) как стационарные р-рители. Хроматограмму проявляют смесью безводн. метанол — уксусная к-та — тетралин (60 : 20 : 11) (МТ) или безводн. метанол — уксусная к-та — бензин (т. кип. 140—170°) в отношении (30 : 1 : 7) (МБ). Перед проявлением хроматограмму погружают в тетралин или бензин в зависимости от применяемого проявителя. Образец от 0,5 до 3 *мл* бензольного или эфирного р-ра, содержащего 10—300 *мг* ртутного соединения наносят на исходную точку на фильтровальной бумаге, которую помещают в стеклянный цилиндр при 20°. Подъем р-рителя происходит на 40 *см* через 8—10 час. при применении МТ и МБ и через 70 час.— при применении смеси диэтиленгликоль — уксусная к-та — тетралин (ДТ). После проявления бумагу высушивают при комнатной т-ре (12 час.) или при 80° в течение 30 мин. без доступа света и опрыскивают 0,2% р-ром дифенилкарбазола в спирте. Получают пурпурные или сине-красные пятна, которые делаются более отчетливыми при дополнительном опрыскивании 0,05%-ным р-ром азотной к-ты в спирте. Для ртутных соединений вышеприведенных к-т получены значения R_f в МТ: **I** 0,67; **II** 0,59; **III** 0,56; **IV** 0,42; **V** 0,27; **VI** 0,17; **VII** 0,07; **VIII** 0,57; **IX** 0,43; **X** 0,29; **XI** 0,17; **XII** 0,19; **XIII** 0,08; **XIV** 0,57; **XV** 0,78; **XVI** 0,77; **XVII** 0,75; **XVIII** 0,50; **XIX** 0,64; в ДТ: **I** 0,88; **II** 0,71; **III** 0,65; **IV** 0,46; **V** 0,29; **VI** 0,20; **VII** 0,10; **VIII** 0,66; **IX** 0,47; **X** 0,30; **XI** 0,21; **XII** 0,21; **XIII** 0,10; **XIV** 0,62; **XV** 0,87; **XVI** 0,86; **XVII** 0,84; **XVIII** 0,64; **XIX** 0,53; в МБ: **I** 0,85; **II** 0,84; **III** 0,84; **IV** 0,80; **V** 0,74; **VI** 0,62; **VII** 0,40; **VIII** 0,85; **IX** 0,81; **X** 0,74; **XI** 0,62; **XII** 0,65; **XIII** 0,44; **XIV** 0,82; **XV** 0,84; **XVI** 0,81; **XVII** 0,82; **XVIII** 0,77; **XIX** 0,81. При анализе смесей ненасыщ. жирных к-т из природных жиров (оливкового, соевого, льняного масел и молочного жира) жирные к-ты, полученные после гидролиза 10 *г* каждого жира, были превращены в метиловые эфиры и перегнаны. Каждую фракцию обрабатывали ацетатом ртути и хроматографировали. Впервые идентифицированы тетрадеценовая к-та в оливковом масле и гексадеценовая к-та в льняном масле. Получены УФ-спектры дифенилкарбазоновых соединений, полученных из соединений с ацетатом ртути метилолеата, линолеата, линолената, элаидата и рицинолеата в бензоле. Их максимумы поглощения: 560, 535, 582, 560, и 560 *mμ* соответственно. Т. Р.

21073. Растворимость жирных кислот при низкой температуре в некоторых органических растворителях. Колб, Браун (Low temperature solubilities of fatty acids in selected organic solvents. Kolb Doris K., Brown J. B.), J. Amer. Oil, Chemists Soc., 1955, **32**, № 6, 357—361 (англ.)

Определена растворимость жирных к-т в метаноле, этилацетате, диэтиловом эфире, ацетоне, толуоле и *н*-гептане. Критерием чистоты к-т служили т-ра плавления, коэфф. нейтр-ции, И Ч. Образцы к-т имели т-ру плавления: пальмитиновая 62,8°, стеариновая 69,5°, арахиновая 74,7°, бегеновая 80°, олеиновая 13,3°, элаидиновая 43,6°, петрозелиновая 30—30,2°, петрозелаидиновая 53,0°, эйкозеновая 22,0°, эруковая 33,5°, брассидиновая 60,0°, линолевая—5,2°, стеароловая 46,2—46,5°. Р-рители высушены и перегнаны перед употреблением. Определения произведены в ранее описанном приборе (Foreman Brawn. Oil and Soap, 1944, **21**, 183), состоящем из рабочей камеры, холодильной секции, наполненной смесью метанола с этанолом, охлаж-

даемой сухим льдом. В рабочую камеру помещали 6 конических колб на 250 *мл*, содержащих р-ритель и избыток жирной к-ты. Колбы при помощи мотора встряхивались (30 встряхиваний в 1 мин.). Определения производили вначале при комнатной т-ре, далее т-ру бани понижали до —30° и колбы встряхивали в течение 5 час. оставляли на ночь и снова встряхивали. Равновесия в системе достигались в двухдневный срок. Избыток образца отбирали спец. пипеткой. Далее колбы взвешивали, р-ритель удаляли и остаток определяли весовым или объемным (более точно) путем. Приведена таблица растворимостей к-т (в *г* на 100 *г* р-рителя) при т-рах 10, 0,—10,—20, —30° в метаноле, этилацетате, эфире, ацетоне, толуоле, гептане. *Транс*-изомеры к-т менее растворимы, чем *цис*-изомеры. Приведена растворимость стеариновой (при +10, 0, —10, —20°), олеиновой (при —40, 50°) и линолевой к-т (при —50, —60, —70°) в углеводородах — *н*-гептане, метилциклогексане, *н*-пентане, изопентане, диизопропиле, неогексане, 2-метилпентане, изоктане. Найдено, что растворимость в метилциклогексане значительно выше, чем в других р-рителях; ниже всего растворимость в неогексане. Растворимость стеариновой к-ты в диметилформамиде (в *г*. на 100 *г* р-рителя) 1,15; 0,38; 0,102; 0,024 при 10, 0,—10, —20° соответственно, т. е. выше, чем во всех других р-рителях. Т. Р.

21074. К вопросу об этерификации жирных кислот и многоатомных алкоголей. Зиновьев А. А., Чагина М. Н., Тр. Моск. технол. ин-та мясной и молоч. пром-сти, 1955, № 4, 69—75

Изучена р-ция этерификации глицерина (I), дигликоля (II) и этиленгликоля (III) смесью жирных к-т, выделенных из говяжьего жира. Активность алкоголей, обусловленная разницей т-р кипения и способностью смешиваться с к-тами, увеличивается в последовательности: **I, III, II.** Этерификацию I проводили при т-рах 150, 160, 170, 190°, II — при 130, 150 и 170° и III — при 150 и 170°. Во всех случаях повышение т-ры увеличивает скорость р-ции. В условиях опыта р-ция является псевдомономолекулярной. Г. М.

21075. Изучение распределения между двумя растворителями чистых моноглицеридов и некоторых их производных. Перри, Броко (The countercurrent distribution of pure monoglycerides and some related substances. Perry E. S., Brokaw G. Y.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1955, **32**, № 4, 191—194 (англ.)

Найдены закономерности между коэфф. распределения и структурой кислотного радикала моноглицеридов: а) увеличение длины цепи кислотного радикала приводит к увеличению коэфф. распределения б) 2-моноэфиры имеют более низкий коэфф. распределения, чем соответствующие 1-изомеры; в) непредельность к-ты уменьшает величину коэфф. распределения. Опыты проводились в стеклянной аппаратуре (Craig L., Anal. Chem., 1949, **21**, 500), модифицированной авторами, с применением в качестве р-рителей водн. CH_3OH (15 об.% воды) и технич. гексана. 1-моноглицериды миристиновой, пальмитиновой и стеариновой к-т были синтезированы из глицерина и чистых к-т. Очистка моноглицеридов выполнялась молекулярной дистилляцией и далее кристаллизацией из CH_3OH (до 99% содержания моноэфира). 2-моностеарин получен при гидролизе 1, 3-бензилиденглицерин-2-моностеарата. 2-моноолеин выделен молекулярной дистилляцией. Моноглицериды жирных кислот свиного жира были приготовлены глицеролизом и последующей молекулярной дистилляцией; моноэфиры диглицерина синтезированы этерификацией его к-тами, полученными при омылении хлопкового масла, очищены молекулярной дистилляцией. Приведены кривые распределения 1-мономиритина, 1-монопальмитина, 1-моностеарина, 2-моностеарина, 1-моноолеина, 2-моноолеина, окисленного 2-моностеарина, перегнанного моноглицерида жирных к-т свиного жира и вычислены их коэфф. распределения (0,101; 0,194; 0,452; 0,299; 0,270; 0,210; 0,128; 0,222 соответственно). Эксперим. и теоретич. кривые хорошо совпадают. Указано, что разделению смеси 1-моноэфира с 2-моноэфиром мешает быстрая изомеризация 2-моноэфира в 1-моноэфир. Т. Р.

21076. Быстрый метод определения ненасыщенных эфиров и масел при помощи хлорноватистой кислоты. Мукхерджи (A rapid method for the estimation of unsaturation of fats and oils by use of hypochlorous acid reagent. Mukherjee S.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 6, 351—353 (англ.)

Описан метод определения этиленовых связей в ненасыщ. жирах и маслах при действии на них хлорноватистой к-ты. К навеске масла или жира в 500-*мл* колбе с притертой пробкой добавляют 10 *мл* лед. CH_3COOH, колбу встряхивают для растворения (или диспергирования) жира, приливают 25 *мл* 0,1 н. гипохлорита натрия, смесь хорошо встряхивают и оставляют на 4—5 мин. при комнатной т-ре. Далее добавляют 20 *мл* 15%-ного р-ра KJ и через 1 мин. оттитровывают выделяющийся иод 0,1 н. тиосульфата в присутствии крахмала. Параллельно ставят глухой опыт. Хлорноватистую к-ту получают при пропускании тока хлора через 4 н. NaOH при т-ре $<10°$, пока 5 *мл* этого р-ра не потребуют для титрования 30—35 *мл* 0,1 н. тиосульфата натрия. Перед употреблением р-р разбавляют до 0,1 н. Изучено влияние на результат определения И Ч в маслах (кокосовом, сливочном, земляного ореха, касторовом и кунжутном) избытка реагента, времени, т-ры, конц-ии уксусной к-ты. Найдено, что при увеличении избытка реагента И Ч увеличивается и достигает постоянной величины при 100% избытке. Присоединение реагента происходит быстро и 85—90% его присоединяется в первые 30 сек. Р-ция полностью завершается через 3—4 мин. Т-ра р-ции не оказывает существенного влияния. Метод имеет преимущества перед всеми другими по простоте и быстроте рекомендуется для проведения стандартных анализов. Т. Р.

21077. Исследования неомыляемых масел и некоторых жиров. Определение общего содержания углеводородов, сквалена и стеринов. Фабрис, Витальяно (Ricerche sull' insaponificabile degli oli e di alcuni grassi. Il dosamento degli idrocarburi totali, dello squalene a delle sterine. Fabris Antonio, Vitagliano Michele), Ricerca scient., 1954, **24**, № 10, 2062—2078 (итал.; резюме англ., франц., нем.)

С целью разработки методов обнаружения фальсификации оливкового масла растительными маслами и жидкими фракциями животных жиров исследовано 117 образцов оливкового масла, 15 образцов растительных масел и 6 животных жиров. В образцах определялось содержание неомыляемых, углеводородов, в том числе сквалена и стеринов. Проверена существующая методика определений, предложен хроматографич. адсорбционный метод анализа (колонна, заполненная глиноземом) и сравнены результаты определений различными методами. Показано, что для распознавания примесей можно использовать соотношения общего содержания всех углеводородов и неомыляемых и сквалена ко всем углеводородам. Резкое расхождение между высоким содержанием сквалена в оливковом масле и низким — в растительных маслах позволяет судить о добавке оливкового масла к растительному по скваленовому числу. Содержание стеринов не показательно для распознавания фальсификации. А. Я.

21078. О синтезах воска. Фукс (Über Synthesen auf dem Wachsgebiet. Fuchs W.), Fette, Seifenf,

Anstrichmittel, 1955, **57**, № 1, 1—3 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Описаны методы получения чистых восковых эфиров и чистых парафинов с хорошими выходами во всех ступенях производственного процесса, а также синтез с помощью электролиза. З. М.

21079. **Отчет о первом международном конгрессе по моющим средствам.** Сисле (Compte rendu du I-er Congrès Mondial de la Détergence. Sisley J. P.), Teintex, 1954, **19**, № 12, 923, 924, 927, 929, 930, 933, 935, 939 (франц.)

21080. **Классификация синтетических моющих средств.** Карабинос, Капелла, Бартелс (Classifying detergents. Karabinos J. V., Kapella G. E., Bartels G. E.), Soap and Chem. Specialties, 1954, **30**, № 6, 41—43 (англ.)

Предлагается классификация и способ определения типа органич. анионактивных и неионогенных синтетич. моющих средств (МС). Способ основан на выполнении цветных р-ций исследуемого МС с 6 различными реагентами (азотнокислым церием, $AlCl_3$ в присутствии хлороформа, бромной водой, $KMnO_4$, спирт. р-ром КОН и H_2SO_4 в присутствии $(CH_3CO)_2O$), поскольку для каждого типа МС характерна определенная комбинация этих р-ций. В сомнительных случаях рекомендуются сравнительные контрольные анализы с МС известного состава. Приведены структурные ф-лы 14 различных типов МС и их торговые наименования. Г. Ф.

21081. **Физико-химические исследования роли веществ, предотвращающих повторное отложение загрязнений в процессе стирки.** Фын, Уорд (Physical chemical studies related to the role of whiteness-retention additives in detergent action. Fong W., Ward W. H.), Text Res. J., 1954, **24**, № 10, 881—889 (англ.)

Методами электрофореза, седиментации и адсорбции изучено действие добавок, предотвращающих повторное отложение загрязнений в процессе стирки. Электрофоретич. измерения показали, что добавление к моющим средствам карбоксиметилцеллюлозы (I) и глиадина (II) повышает поверхностный отрицательный заряд хлопка. Неионогенные в-ва (поливиниловый спирт, поливинилпирролидон) не влияют на величину заряда хлопка. Ни одно из прибавляемых в-в не изменяет величины заряда сажи. С помощью ультрацентрифуги установлено, что неионогенные в-ва почти совершенно не оказывают влияния на скорость седиментации частичек сажи, а I и II понижают скорость седиментации. Предотвращение повторного отложения загрязнений I и II объясняется повышением заряда ткани, понижением скорости седиментации угля (загрязнений) и адсорбцией I и II на ткани. Неионогенные в-ва предотвращают повторное отложение загрязнений, действуя на поверхность сажи, возможно, путем снижения ван-дер-ваальсовых сил притяжения между тканью и загрязнением. Ф. Н.

21082. **Твердые неионогенные поверхностноактивные вещества.** Баркер, Ранауто (Solid nonionic surface-active agents. Barker G. E., Ranauto H. J.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 5, 249—252 (англ.)

Жидкие гомог. смеси некоторых поверхностноактивных в-в (ПВ) полиоксиэтиленового (I) типа с мочевиной в различных соотношениях компонентов (от 1 : 1 до 9 : 1) затвердевают при стоянии при комнатной т-ре, расширяясь в объеме. Это позволяет получать твердые неионогенные ПВ в виде порошков, хлопьев, шариков, таблеток или брусков, которые в зависимости от рода исходного ПВ могут применяться в качестве моющего, смачивающего или эмульгирующего средства. Описаны свойства двух твердых неионогенных синтетич. моющих средств, одно из которых (Renex 25) состоит из равных частей мочевины и I производного таллового масла, а другое (Renex 35) состоит из равных частей мочевины и I производного тридецилового спирта. Испытания показали отличное моющее действие этих продуктов при стирке искусственно загрязненных хлопчатобумажных тканей, а также их способность усиливать моющее действие в жесткой воде наполненных электролитами алкиларилсульфонатов натрия. Г. Ф.

21083 П. **Способ обезвоживания монтанного воска.** Гурский (Sposób odwadniania wosku montanowego. Górski Jósef) [Zakłady Przemysłu Węgla Brunatnego]. Польск. пат. 35449, 31.08.53

Способ обезвоживания монтанного воска, полученного экстрагированием бурого угля органич. р-рителями, состоит в том, что воск, нагретый до кипения содержащейся в нем воды (~103°), подвергается несколько раз (не менее двух) быстрому охлаждению на несколько градусов, с прекращением кипения. Л. Ш.

21084 П. **Моющие средства** (Washing and cleansing agents) [Badische Anilin und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 701805, 6.01.53 [Dyer, 1954, **111**, № 3, 192 (англ.)]

Для ускорения пенообразования и лучшей стабильности пены к ваннам, содержащим природные или синтетич. моющие в-ва, добавляют высокомолекулярные N-содержащие полимеры (напр., полимерный N-винилпирролидон). При стирке этими составами набивных тканей с белым полем, последнее остается незакрашенным. Пример: хлопчатобумажную ткань после опалки, расшлихтовки и отбелки окрашивают 2% вытравляющегося прямого красителя и затем вытравляют ронгалитом. После запаривания ткань промывают в ванне, содержащей 0,5 *г/л* сульфоната жирного спирта (с 10—16 атомами С) и 0,5 *г/л* полимерного N-винилпирролидона. Промытая ткань имеет чистую бель даже после стирки при 50°. О. С.

21085 П. **Усовершенствование пятновыводящих составов** (Perfectionnements aux compositions détersives) [Unilever Ltd, Unilever N. V.]. Франц. пат. 1077335, 5.11.54 [Oléagineux, 1955, **10**, № 4, 293 (франц.)]

Патентуется средство для удаления пятен, содержащее моющие в-ва общей ф-лы $R\text{-}Ar\text{-}O\text{-}R\text{-}CO\text{-}NH_2$ (алкилфеноксиацетамид), где R — алифатич. радикал, имеющий 4—12 атомов С, полифосфаты или пирофосфаты. Е. К.

21086 П. **Способ изготовления разбавленного раствора синтетических моющих средств из концентрированных растворов, содержащих водорастворимые производные целлюлозы** (Procédé de fabrication d'une solution diluée d'un produit synthétique de lavage à base d'une solution concentrée de ce produit solution diluée qui contient un dérivé cellulosique soluble dans l'eau) [Algemene Kunstzijde Unie N. V.]. Франц. пат. 1052452, 25.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1639 (нем.)]

Патентуется получение разб. р-ров моющих средств, содержащих производные целлюлозы. Растворимые в воде производные целлюлозы высушивают, тонко измельчают и суспендируют в конц. р-ре моющего средства. Суспензию смешивают с водой до требуемой конц-ии. Напр., суспендируют 3,75 вес. ч. технич. чистой, очень вязкой Na-соли карбоксиметилцеллюлозы (степень замещения ~0,8) в 100 вес. ч. 21%-ного р-ра сульфата вторичного жирного спирта и вливают эту суспензию в 219 вес. ч. воды. Благодаря добавке производных целлюлозы улучшается стойкость и моющая способность моющего средства. Н. Ф.

21087 П. **Способ приготовления мазеобразного моющего средства, не содержащег жирных кислот** (Verfahren zur Herstellung eines f tsäurefreien schmier-

seifenartigen Waschmittels) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ФРГ 876733, 18.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 2, 450 (нем.)]

Для приготовления мазеобразного моющего средства смешивают: сульфонаты (полученные сульфохлорированием высокомолекулярных углеводородов и последующим их омылением и удалением из них невошедших в р-цию углеводородов, а также образовавшихся солей), фосфаты или пирофосфаты, мочевину, уксуснокислую соль щел. металла и растворимый в воде простой эфир целлюлозы или щел. соль кислого эфира целлюлозы. Продукт должен содержать 36—40% моющего в-ва и 5—10% мочевины. Ф. Н.

21088 П. **Способ изготовления твердого кускового очищающего средства, в особенности для ванн и других сосудов или аппаратов. Вихерт** (Verfahren zur Herstellung eines festen, blockartigen Reinigungsmittels insbesondere für Badewannen und andere Gefäße oder Geräte. Wichert Franz). Пат. ФРГ 906004, 8.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 34, 7770—7771 (нем.)]

Жидкое мыло, белильную и кальцинированную соду в соотношениях: 2 : 1 : 1 с небольшим кол-вом воды замешивают в гомог. тесто и прессуют в виде кусков. З. М.

21089 П. **Дигуанидинароматические соединения в моющих смесях. Тундерман** (Aromatic biguanide compounds in detergent compositions. Tundermann Werner Otto) [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США 2706179, 12.04.55

Для предотвращения помутнения водн. р-ров моющих смесей, содержащих 10—80% полифосфатов и 10—50% детергентов (анионных органич. сульфатов или сульфонатов), к ним добавляют небольшое кол-во неорганич. солей арилдигуанидина. Н. С.

21090 П. **Детергенты из N-моноалкилглюкаминов. Шварц** (Detergents from N-monoalkyl-glucamines. Schwartz Anthony M.) [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США 2703798, 08.03.55

Патентуется детергент, полученный взаимодействием эквимолекулярных кол-в алифатич. эфира жирной к-ты с содержанием 6—30 атомов С и N-моноалкилглюкамина (алкильная группа которого содержит 1—8 атомов С) при т-ре 140—230° до получения гомогенной массы, обладающей моющей способностью. М. Л.

См. также: 19168

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

21091. **Роль различных аминокислот и следов металлов в потемнении сиропов глюкозы при нагревании. Дешрейдер** (Le rôle de certains acides aminés et de traces métalliques dans la coloration du sirop de glucose chauffé. Deschreider A. R.), Rev. ferment. et inds aliment., 1954, **9**, № 3, 111—116 (франц.)

Изучено влияние глицина, *dl*-аланина, аспарагиновой и глутаминовой к-т, взятых в кол-вах, соответствующих 75,150 и 225 *мг* аминного азота в 1 *кг* 50%-ного р-ра глюкозы. Начальное pH 5,25 и 3,20, время нагревания с обратным холодильником 10 час. Кол-во металлов было 10, 20 и 40 *мг/кг*. Изменение и интенсивность окраски определялись из оптич. плотности 10%-ных р-ров. До и после нагревания определялось содержание аминокислот и аминного азота. Установлено, что pH играет существенную роль в потемнении, когда присутствуют аминокислоты и pH численно больше трех. При pH 5,20 наиболее интенсивное потемнение дает глутаминовая к-та. Потемнение идет в соответствии с уменьшением кол-ва аминного азота. Предполагается, что одни аминокислоты ведут себя как катализаторы при пиролизе глюкозы, другие же образуют соединение азота аминокислоты с глюкозой. Следы меди, железа, цинка препятствуют развитию темной окраски и уменьшению содержания аминного азота при pH 5,20. Б. К.

21092. **Об определении скорости кристаллизации в растворах сахара. Бьерагер** [Determination de la vitesse de cristallisation dans les solutions sucrees par la mesure de la vitesse descensionnelle des cristaux. X-me Congres International des industries agricoles (Madrid, Juin 1954). Bjerager E.], Sucrerie belge, 1954, **74**, № 5—6, 137 (франц.)

21093. **Несахаристые вещества соков и сиропов свеклосахарных заводов, расположенных в районе Скалистых Гор. Браун** (Nonsucrose Constituents of beet sugar processing liquors of the Rocky Mountain area. Brown Robert J.), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 4, 346—350 (англ.)

Исследование соков и сиропов, полученных на свеклосахарных з-дах, расположенных в районе Скалистых Гор (США), позволило установить состав несахаристых в-в и соотношение между отдельными группами этих в-в. Минер. часть несахаристых в-в вместе с органич. к-тами составляет 45—50%, в том числе K_2O 19%, Na_2O 4%, Cl 4,5%, SO_3 2,5%, N_2O_5 2%, органич. к-т 15%; азотистые в-ва 40—45%, в том числе бетаина 19%, аминокислот 19%; углеводы 8—12%, в том числе раффинозы 3%, галактинола 1%, инозита 2% по весу общего несахара. Среди аминокислот найдены: аспарагиновой к-ты 2,4%, глицина 0,3%, серина 1,2%, аланина 1,0%, γ-аминомасляной к-ты 3,0%, валина 0,8%, лейцина 1,6% и глутаминовой к-ты 7,7%. Приведен также состав несахаров в щелоке при известковой и баритовой сепарации мелассы. Углеводный комплекс и отдельные представители аминокислот определялись хроматографич. методом. Г. Б.

21094. **Применение данных о составе сахарной свеклы в технологии свеклосахарного производства. Оуэнс, Старк, Гудбан, Уокер** (Application of compositional knowledge to beet sugar technology. Owens H. S., Stark J. B., Goodban A. E., Walker H. G., Jr), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 4, 350—353 (англ.)

Приведены результаты определения мякоти и растворимых в воде полисахаридов (ангидроуроновой к-ты, арабана, галактана) в свекле, выращенной в различных районах США. Установлено, что с повышением содержания сахара в свекле (9,0—15,3%) увеличивается содержание мякоти (2,7—6,1%), ангидроуроновой к-ты (0,70—1,46%), арабинозы (0,32—1,10%) и галактозы (0,2—0,3% к весу свеклы). Определение аминокислот, неорганич. анионов, органич. к-т и колл. в-в в клеточном соке свеклы, диффузионном соке и мелассе позволили выявить картину передвижения указанных в-в в процессе произ-ва. Г. Б.

21095. **О качестве свекловичной стружки. Шапиро А. И.,** Сахарная пром-сть, 1955, № 5, 8—10

Отмечена необходимость получения свекловичной стружки высокого качества, как необходимого условия для нормальной работы сахарного з-да и снижения потерь сахара в произ-ве. Обращено внимание на полное использование имеющегося оборудования по удалению из свеклы примесей легче и тяжелее воды. В таблицах сопоставлены (для ряда з-дов) данные: о качестве стружки (длина 100 *г* стружки, процент мелочи) и дигестии, потерях сахара на диффузии, процент откачки. Г. Б.

21096. **Испытание на сахарном заводе нового непрерывнодействующего диффузионного аппарата. Нейбер** (Kampagneerfahrungen mit dem Buckauer

Auslauger in der Zuckerfabrick Uelzen. Neoubеr Heinz), Zucker, 1955, **8**, № 8, 165—170 (нем.)

Аппарат представляет собой вертикальную колонну (собственно диффузор) диам. 4 *м* и высотою 9 *м*, считая от сита до устройства для удаления жома, и соединенного с колонною горизонтального ошпаривателя длиною 8 *м* и диам. 2 *м*. Средние за весь период испытания (около 3 мес.) потери сахара составили 0,23% к весу свеклы при откачке в 120%. Выход отпрессованного жома составил к весу свеклы 30%, прессовых вод — 40%. Производительность аппарата достигала 15000 *ц* свеклы в сутки. Строгое разделение процесса работы аппарата от работы имеющихся на з-де диффузионных батарей не было осуществлено. Л. Ш.

21097. Применение ионитов для очистки сока 2-й сатурации. Гирко И. П., Головин П. В., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1954, № 14, 41—44

Лабораторией сахаристых в-в ин-та органич. химии АН УССР для очистки сока 2-й сатурации ионитами предложен комбинированный метод, предусматривающий обработку катионитом во взвешенном состоянии, а анионитами — в колонках, по схеме: катионит — анионит — катионит. К преимуществам такой схемы, по сравнению с колонным методом, относится: создание условий, при которых не получается инвертный сахар в соке во время пребывания его на ионитной установке; снижение кол-ва катионита на верстате и уменьшение расхода реагентов, необходимых для регенерации ионитов. Г. Б.

21098. Электронагрев сахара-рафинада на радиочастотах. Павлов И. С., Тр. Киевск. технол. ин-та пищевой пром-сти, 1953, № 13, 123—129

Опытами установлено, что расход энергии, затрачиваемой на сушку сахара-рафинада в сравнимых условиях при обычном и ВЧ-нагреве примерно одинаков и составляет 5000 *ккал* или ~5,8 *квт-ч* на 100 *кг* сахара. Электропроводность влажного (2%) прессованного рафинада на постоянном токе 10^{-8} *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$, а при влажности в 0,25% она уменьшается в десятки раз. Измерение электрич. свойств сахара при влажности его 0,1 и 2% при 24 и 80—81° на высоких частотах, в диапазоне 50 *кц* — 10 *мгц* показало, что: с повышением частоты активные потери сахара растут, причем сухого быстрее, чем влажного; на низких радиочастотах значения тангенса угла потерь влажного сахара возрастают настолько, что влажный сахар может рассматриваться как полупроводник, в связи с чем возможно применение для нагрева сахара машинных генераторов повышенной частоты; на основе установленных констант сахара (выделение электрич. энергии, скорость нагрева) представляется возможным производить расчет процесса электронагрева сахара. Лабор. опыты и заводские наблюдения по сушке рафинада токами высокой частоты на конвейере приводят к заключению, что новый способ сушки может быть экономически обоснованным при наличии рациональной схемы теплосилового х-ва рафинадного з-да, учитывающей повышенное потребление электроэнергии при сушке сахара токами высокой частоты и соответствующее уменьшение расхода пара Г. Б.

21099. Факторы, влияющие на слеживание мелассового сахара при транспортировке. Деккер (Factors influencing the caking of molasses sugar during transport. Dekker K. Douwes), S. Afric. Sugar J., 1955, **39**, № 4, 271, 273 (англ.)

На о-ве Ява вырабатывается мелассовый сахар, мелкокристаллический, темного цвета, состоящий на 75—85% из мелких кристаллов сахарозы размером 0,3—0,45 *мм* и 15—25% мелассы. При транспортировке такого сахара из Явы в Шанхай и Дайрен наблюдались случаи сильного слеживания сахара. Проведенные опыты позволили установить влияние начальной влажности сахара, относительной влажности воздуха, т-ры сахара и воздуха, кол-ва кристаллов и содержания «карамели» (нагретой мелассы) на степень слеживания мелассового сахара. Г. Б.

21100. Применение сока и воды для растворения сахара. Перк (Some notes on remelting sugar the use of juice and water discussed. Perk Chs. G. M.), S. Afric. Sugar J., 1955, **39**, № 2, 105, 109 (англ.)

Учитывая соответствующие расчеты по расходу пара и эксплуатационные условия, рекомендуется приготовлять колеровку на горячем конденсате и направлять ее в сироп после выпарки. Г. Б.

21101. Хранение и транспортирование сахара насыпью. Мосс (Chemical engineering in the food industry. Bulk storage and transport of sugar. Moss E. T.), Chemistry and Industry, 1954, № 39, 1189—1194 (англ.)

Описаны методы погрузки и выгрузки сахара-сырца в трюмы пароходов, применяемые способы учета кол-ва сахара-сырца (в частности, автоматич. порционные весы, грузоподъемностью 5 *т*, работающие с точностью 0,1%) и отбора проб, различные конструкции силосных башен для хранения сахара-сырца и освещены вопросы, касающиеся высушивания и охлаждения рафинированного сахара и транспортирования его в контейнерах. В Англии широко применяется перевозка рафинированного сахара в контейнерах из алюминиевого сплава емк. 12—13 *т*. Г. Б.

21102. Ведение работы на диффузионной батарее при помощи саморегистрирующего и сигнализирующего прибора «Дота» в зависимости от степени высолаживания стружки. Долинек, Дрштяк (O řízení difuse podle vyslazení řízků indikačním a signalisačním přístrojem «Dota». Dolinek A., Dršták J.), Listy cukrovarn., 1953, **69**, № 5, 113—115 (чешс.; резюме русс.)

Определение содержания сахара в жоме саморегистрирующим и сигнализирующим прибором «Дота» основано на зависимости между электропроводностью жомопрессовой воды и сахара в отжатом жоме. Прибор дает возможность своевременно выявить причины плохой работы на диффузии и снизить потери сахара в жоме на 0,05—0,10% к весу свеклы. Е. Ш.

21103. Об унификации методов анализа сахаросодержащих продуктов. Цербан (Developments in international methods of sugar analysis. Zerban F. W.), Sugar, 1954, **49**, № 5, 51—53 (англ.)

Обзор методов исследования сахаросодержащих продуктов, одобренных Конгрессами Международной Комиссии по единообразным методам анализов сахара. Г. Б.

21104. Единообразные методы анализов сахаросодержащих продуктов (International commission for uniform methods of sugar analysis. Report of the proceedings for the eleventh session.—), Internat. Sugar J., 1955, **57**, № 679, 213—238 (англ.)

Сообщение о работах XI сессии Международной комиссии по унификации методов анализов. Г. Б.

21105. О разнице между величиной дигестии перерабатываемой свеклы и выходом из нее сахара. Бётгер (Betrachtungen über die Ausbeutedifferenz. Bottger St.), Z. Zuckerind., 1955, **5**, № 3, 119—122 (нем.; резюме англ., франц.)

На примерах из практики рассмотрено значение факторов, обусловливающих разрыв между дигестией переработанной свеклы и выходом из нее сахара на произ-ве, составляющий у одних з-дов лишь ~2%, у других, также нормально работающих, 3% и более. Эта «разница выхода», помимо «определимых» и «неопределимых» потерь сахара до мелассы,

зависит еще от доброкачественности последней. Потери сахара в мелассе в конечном счете определяются доброкачественностью густого сиропа, которая, главным образом, зависит от технологич. качества свеклы. Для уменьшения разрыва между поляризацией стружки и выходом сахара необходимо, кроме общеизвестных мер по улучшению качества работы з-да, уделить максим. внимание повышению технологич. качества свеклы. Л. Ш.

21106. Определение рафинозы в свекле хроматографическим методом. Шолле (Dosage du raffinose dans la betterave par la méthode chromatographique. Chollet M. M.), Inds agric. et aliment., 1954, **71**, № 3, 205—208 (франц.)

Хроматографическое отделение рафинозы (**I**) от фруктозы и сахарозы (**II**), содержащихся в очищ. конц. свекловичном соке, производят с помощью реактива из 9 объемов этилацетата, 3 объемов CH_3COOH и 4 объемов H_2O. Проявителем служит солянокислый орсин. Колич. определение **I** производят колориметрич. ранее описанным методом (Blass J., Macheboeuf M., Nunez G., Bull. Soc. Chim. Biol., 1950, **32**, 130), причем элюирование **I** с хроматограммы осуществляют с помощью CH_3OH. После упаривания CH_3OH действуют резорцином и сравнивают полученную окраску со стандартами, приготовленными из титрованных р-ров **I**. Содержание **I** в сахарной свекле, определенное в различные периоды вегетации, постепенно изменялось, достигая максимума к октябрю. Затем содержание **I** начинало падать при почти неизменяющемся кол-ве **II**. В кормовой свекле на протяжении всего периода вегетации эти величины изменяются симбатно друг другу. В процессе переработки свеклы на сироп и патоку содержание **I** уменьшается. Возможной причиной исчезновения **I** является образование соединений между **I** или мелибиозой и азотсодержащими в-вами. Потери **I** могут быть снижены путем ее регенерации действием α-галактозидазы. Н. П.

21107. Новые препараты для консервирования тростниково-сахарного сока. Раманайя, Рамачандрамурти (On some new preservatives for sugar cane juice. Ramanayya S. V., Ramachandramurty M. S.) Indian Sugar, 1955, **5**, № 1, 11—12 (англ.)

Препараты, применяемые для консервирования проб соков сахарного тростника, отобранных для анализа (нейтр. уксуснокислый свинец, $HgCl_2$ и др.), отличаются своей ядовитостью. В последнее время для этой цели появился продукт под названием «деттол», применение которого в кол-ве 2 *мл/л* обеспечивает хорошую сохранность проб сырого, очищ. и фильтрованного соков сахарного тростника до 48 час.; Деттол является галогенным производным ксилола, растворенным в ароматич. эфирном масле, которое растворено в нейтр. р-ре мыла; это безвредная жидкость светложелтого цвета с приятным запахом, дающая с водой тонкую эмульсию в любой пропорции. Г. Б.

21108. Влажность рафинированного сахара. Пауэр (Refined sugar moisture. Powers H. E. C.), Internat. Sugar J., 1954, **56**, № 671, 314—315 (англ.)

Кратко рассмотрены условия, определяющие равновесную влажность рафинированного сахара. Последние сообщения указывают, что вода может находиться в кристаллах сахара в виде включений; такая вода не определяется при высушивании в сушильном шкафу, хотя содержание ее может достигать 0,25%, тогда как влажность сахара, определенная обычным методом, составляет 0,01%. Г. Б.

21109. Полярографическая оценка рафинада. Введение новой шкалы. Бурианек (Polarografické hodnocení rafinád. Zavedení nové stupnice. Buriánek J.), Listy cukrovarn., 1955, **71**, № 2, 46—49 (чеш.; резюме русс.)

Недостаток полярографич. метода оценки качества рафинада — отсутствие стандарта для сравнения получаемых величин кислородного максимума. Показано, что критерием может служить величина сопротивления, включаемого в полярографич. систему и необходимого для снижения кислородного максимума р-ра электролита (0,002 н. K_2SO_4) на величину, равную величине максимума р-ра рафинада в том же электролите. Это сопротивление является стандартным для анализируемого рафинада. Приведена таблица перевода величин стандартного сопротивления в *мг* % мелассы. Е. Ш.

21110. Химический метод определения сахаров в мелассе. Молтби (The chemical method for determining sugars in molasses. Maltby J. G.), Internat. sugar. J., 1953, **55**, № 658, 270—272 (англ.)

При определении содержания сахара в мелассе была применена инверсия в среде, соответствующей по кислотности 0,1 н. HCl и нейтр-ция в присутствии фенолфталеина или без индикатора. В последнем случае рекомендовано прибавлять р-ра 1 н. щелочи на 0,5 *мл* меньше, чем его нужно для нейтр-ции к-ты. Метод Лане и Эйнона определения редуцирующих гексоз (Lane, Eynon. Internat. Suagr J. 1924, 107) был модифицирован применением постоянного объема при титровании, которое производится в два приема в разных пробах; постоянство объема должно быть точно соблюдено и при вторичном титровании, когда в новую пробу испытуемого р-ра берут на 1 *мл* меньше, чем его пошло при первом титровании, доводят водой до 59 *мл*, затем прибавляют метиленового синего и дотитровывают до конца. Кол-во метиленового синего рекомендуется брать точно 0,5 *мл* 0,3%-го р-ра, исходя из того, что на его обесцвечивание идет определенное кол-во инвертированного сахара (0,3 *мл* 0,1333%-ного р-ра). Для более точного анализа, когда кол-во сахарозы определено инверсией с инвертазой, дана объемная поправка на присутствующую в р-ре сахарозу. Даны также примеры вычисления по опытным цифровым данным. Опыт замены р-ра Cu р-ром тартрата щел. металла себя не оправдал. Н. С.

21111. Количественное хроматографическое определение аминокислот в мелассе. Чиферри, Джекеле, Мариани, Торрака (Quantitative chromatographic estimation of amino-acids in molasses. Ciferri A., Gechele G. B., Mariani E., Torraca G.), Internat. Sugar J., 1955, **57**, № 676, 99—102 (англ.)

Для идентификации и колич. определения аминокислот в мелассе итальянских свеклосахарных з-дов был применен микроколич. метод Штейна и Moора (J. Biol. Chem., 1948, **176**, 337, 367; 1951, **192**, 663) в основе которого лежит использование: 1) небольших колонок (диам. 9 *мм* и высотой 110 *см*), заполненных катионитом «дауекс-50», переведенным в Na-форму в мелком зернении; 2) буферных р-ров с различным pH; 3) колориметрич. определения при помощи спектрофотометра Бекмана аминокислот в элюате, после обработки отдельных фракций его (по 1 *мл*) нингидрином. В мелассе, не подвергавшейся предварительной очистке, было найдено (в *мг* в 1 *г*): аспарагиновой к-ты 1,91, треонина 0,17, серина 0,46, глутаминовой к-ты 4,99, глицина 1,14, аланина 5,64, валина 1,79, метионина 0,21, изолейцина 3,19, лейцина 2,79, тирозина 4,73, фенилаланина 0,11, γ-аминомасляной к-ты 0,16, лизина 0,52, аргинина 0,26. Г. Б.

21112. Применение радиоизотопов при исследовании сахарного тростника. Бейвер (Radioisotopes: a versatile tool in sugar cane research. Baver

L. D.), Internat. Sugar J., 1955, **57**, № 677, 127—130 (англ.)

Экспериментальная станция по сахарному тростнику в Гавае приступила к широкому использованию радиоактивных изотопов при изучении различных вопросов, связанных с развитием культуры сахарного тростника. Радиоактивный углерод (C^{14}) применяется физиологами для наблюдения за обменом в-в в растении; удалось выяснить, что роль фосфоглицериновой к-ты не так велика в фиксации углерода, как это считали раньше. При помощи радиоактивного фосфора (P^{32}), рубидия (Rb^{86}) и азота (N^{15}) изучается характеристика различных видов удобрений; в частности, пользуясь этим методом было установлено преимущество суперфосфата по сравнению с другими фосфористыми удобрениями. Большую пользу приносит применение радиоактивного рубидия фосфора в сочетании со счетчиком Гейгера при контроле ирригации полей. Радиоактивный кобальт (Co^{60}) находит применение при определении влажности почвы. Применение радиоактивных кобальта и цезия (Ce^{137}) для учета кол-ва багассы и сахара-сырца значительно упрощает технику учета. Г. Б.

21113. Производительность тростниково-сахарных заводов. Кабрера (Grinding capacities of cane-sugar mills. Cabrera Jose M.), Trans. ASME, 1955, **77**, № 4, 485—495 (англ.)

Обзор (по данным «Ежегодника Джилмора») сведений об основном оборудовании и методах работы тростниково-сахарных з-дов Кубы, США, Гаити, Пуэрто-Рико, Гаваи и Доминиканской республики. Г. Б.

21114. Влияние новых побегов на урожай сахарного тростника. Хес (The influence of suckers on the yield of sugarcane. Hes J. W.), Sugar J., 1954, **17**, № 5, 25, 28, 30, 31 (англ.)

Через 4—5 месяцев после начала вегетационного периода появляются новые побеги на сахарном тростнике. Если высота побегов к моменту уборки достигает 2 *м*, то урожай тростника увеличивается. Переработка тростника, убранного вместе с побегами, может увеличить выход мелассы. Г. Б.

21115. Переработка сахарного тростника с применением трехвальцевых мельниц. Мансон (Grinding sugar cane in three-roller cane mills. Munson J. J.), Sugar J., 1955, **17**, № 11, 16, 18, 22, 25, 26, 27—31 (англ.)

Дан расчет и описаны преимущества применения трехвальцовых мельниц для получения сока из сахарного тростника. Г. Б.

21116. Содержание крахмала в тростниковосахарных продуктах в сезон 1952 и 1953 гг. Болч, Фрилу (The starch content of sugarcane products 1952, and 1953 seasons. Balch R. T., Friloux J. J.), Sugar, J., 1954, **17**, № 5, 22—24 (англ.)

Содержание крахмала в продуктах сахарного произ-ва зависит от сорта и состояния тростника. В процессе дефекации сока крахмал не удаляется; при варке утфеля от 15 до 25% крахмала, содержащегося в сиропе, удерживается на кристаллах сахара; аффинация позволяет удалить до 81% крахмала из сахара-сырца, среднее содержание крахмала в котором составляло 0,011% (1952 г.) и 0,017% (1953 г.) к весу сухих в-в. Г. Б.

21117. Очистка сока, разработанная индийскими учеными и испытанная на 4-х тростниковосахарных заводах. Шаха, Джайн (Clarification technique of indian scientists tested in four commercial factories. Saha J. M., Jain N. S.), Sugar, 1955, **50**, № 1, 37—39 (англ.)

Сырой сок нагревают до 55—60°, добавляют 1,0—1,2% по объему известкового молока плотностью 15° Bé при одновременной обработке сока SO_2 с таким расчетом, чтобы р-ция оставалась нейтральной. Вторично добавляют CaO для доведения р-ции до pH 10,5—11,0 и сок фильтруют через фильтрпрессы; при помощи суперфосфата (или в сочетании с SO_2 р-цию сока доводят до pH 7,6—7,8, нагревают до т-ры кипения и отстаивают в отстойнике Дорра. Декантат направляют на выпарную станцию, а сгущенную грязевую суспензию возвращают в сырой сок. При этом методе выпускается сахар хорошего качества при небольших затратах на очистку. Г. Б.

21118. Крахмал в производстве тростникового сахара. Результаты предварительных исследований. Александер (Starch in Natal cane sugar. Results of preliminary investigations. Alexander J. B.), S. Afric. Sugar J., 1954, **38**, № 9, 617, 619, 621, 623 (англ.)

Наличие крахмала в продуктах тростниковосахарного произ-ва может влиять на седиментацию сока, скорость кристаллизации сахарозы, фильтрацию, поляризацию и вязкость сахарных р-ров. Предварительные определения показали, что в продуктах тростниковосахарного произ-ва в провинции Наталь (Южно-Африканский Союз) содержание крахмала в сыром соке колеблется в пределах 157—309 *мг/л*, в сиропе от 0,072 до 0,174% (ср. 0,137%) к весу сух. в-в, в сахаре-сырце 0,025—0,095% (ср. 0,048%), белом сахаре — 0,012—0,063% (ср. 0,028%), рафинированном сахаре 0—0,023% и в мелассе 0,32—0,68%. Белый сахар других стран крахмала не содержит. Г. Б.

21119. Сжигание багассы. Лоренци (Some thoughts on bagasse burning. Lorenzi Otto de), Sugar J., 1954, **17**, № 5, 16—17, 20—22 (англ.)

Дано описание новой одноступенчатой топки с барабанным питателем, успешно применяемой для сжигания багассы на тростниковосахарных з-дах. Г. Б.

21120. Классифицирование как путь для выделения гриса и песка из жидкостей. Ротер (Klassieren — ein Weg zur Feinentgrießung und Entsandung von Flüssigkeiten. Rother A.), Z. Zuckerind., 1955, **5**, № 2, 82—83 (нем.; резюме англ., франц.)

Описан грабельный классификатор Дорра, который можно с успехом применять на сахарных з-дах для выделения гриса из известкового молока и песка из транспортерно-моечных вод. Его преимущества: получаемая взвесь совершенно свободна от более крупных и тяжелых частиц, он не имеет сит и подверженных износу частей, свободен от образования накипи и осадков, не нуждается в надзоре (помимо смазывания) и работает бесперебойно. Л. Ш.

21121. Новое в производстве крахмала. Носбергер (Nové směry ve škrobárenskèm průmyslu. Nosberger Vladimír), Průmysl potravin, 1953, 4, № 11, 473—477 (чеш.)

Современные представления о строении крахмала, пути улучшения использования сырья и усовершенствования произ-ва крахмала из картофеля (механизация основных операций, переход к непрерывному процессу произ-ва, комбинирование с произ-вом продуктов брожения — ацетона, бутанола и этанола). Л. П.

21122. Определение расхода тепла на испарение 1 *кг* воды во время работы в сушильных барабанах с отдельной топкой. Бургдорф (Die Bestimmung des Wärmeaufwandes für die Verdampfung von 1 kg Wasser in feuerbeheizten Trockentrommeln während des Betriebes. Burgdorff W.), Zucker, 1955, **8**, № 13, 288—290 (нем.)

Показан способ определения расхода тепла в сушильных барабанах с отдельной топкой по содержанию CO_2 и т-ре отходящих газов. Приведена номограмма, облегчающая расчет для случая применения камен-

ного угля. Даны указания о способе и местах установки контрольно-измерительных приборов для определения т-ры входящих (в барабан) и отходящих газов и содержания CO_2 в последних. Л. Ш.

21123. Пригодность немецких сортов кукурузы для получения крахмала. Линдеман (Die Eignung deutscher Maissorten für die Stärkegewinnung. Lindemann E.), Züchter, 1955, **25**, № 4/5, 129—132 (нем.)

Исследовано четыре немецких и семь импортных сортов (С) кукурузы. Определялись выход крахмала и ростка, легкость разделения крахмала и глютена и качество крахмала (по его вязкости). Даны хим. состав исследованных С кукурузы, полученные выхода крахмала и ростка, а также содержание в нем жира и вязкость клейстера. Три С немецкой кукурузы признаны пригодными для переработки в крахмал, а С Мандорфский — непригодным (выход крахмала 54,9%). Пригодные немецкие С имели этот показатель в пределах 65,5—64,2%. Переработка этих С кукурузы шла без затруднений. Н. Б.

21124. Определение частоты пшеничного крахмала. Крштинский, Подразкий (Stanovení čistoty pšeničného škrobu. Křtinský K., Podrazký Vl.), Listy cukrovarn., 1955, **71**, № 5, 119—124 (чеш.; резюме русс.)

Предложены иодометрич. и кондуктометрич. методы определения белковых в-в в пшеничном крахмале. По иодометрич. методу (Крштинский) к 10 *г* крахмала, в котором определена влажность и кислотность (по фенолфталеину), добавляют 100 *мл* дистилл. воды и столько *мл* 0,1 н. NaOH, чтобы остаточная кислотность соответствовала 1,5 *мл* этого р-ра. Затем смесь медленно титруют из микробюретки р-ром иода (0,8 *мг* иода в 1 *мл*) до слаборозовой окраски, не исчезающей в течение 3 мин. Для определения конца титрования сравнивают окраску оттитрованной суспензии с окраской нетитрованной. Расход иода в *мл* соответствует содержанию (в процентах) белков в исходном крахмале. Зная влажность, пересчитывают на сухое в-во крахмала. Приведена модификация метода для определения белков в продуктах произ-ва крахмала. По кондуктометрич. методу (Подразкий) 5 *г* крахмала переводят в стакан на 200 *мл*, добавляют 50 *мл* дистилл. воды, перемешивают в течение 3 мин. (электрич. мешалкой), суспензию центрифугируют и определяют электропроводность вытяжки. Аналогично определяют электропроводность вытяжки, полученной при обработке в идентичных условиях, 5 *г* крахмала, 50 *мл* р-ра вольфрамовокислого натра (7,5 *г* $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в 1 *л*). Разница пропорциональна кол-ву белков. Содержание их определяют из соответствующего графика. Проверка указанных методов (сравнение с данными по Кьельдалю) дала положительные результаты. Е. Ш.

21125. Характеристика паток. Иллис (Sortenauswahl bei den heutigen Stärkesirupen und ihre zweckmäßige Kennzeichung. Illies R.), Brot und Gebäck, 1955, **9**, № 6, 110—113 (нем.)

Обзор методов контроля качества патоки по редуцирующей способности в различных ее выражениях и по содержанию сухих в-в патоки. В. Н.

21126. Определение вискозиметрическим методом температурного и pH оптимумов для разжижающих крахмал компонентов диастазного комплекса. Киршнер, Кёлер (Bestimmung des Temperatur-und pH-Optimums der die Stärke verflüssigen den Komponente des Diastasekomplexes mit einer viscosimetrischen Methode. Kirschner M., Köhler M.), Brot. und Gebäck, 1955, **9**, № 5, 85—87 (нем.)

Описаны принцип метода, применявшийся вискозиметр Оствальда, способы приготовления крахмального клейстера и р-ра фермента. В качестве регулятора pH применялись смеси лимонной к-ты и двухосновного фосфата натрия, для которых дана таблица. Результаты опытов в различных вариантах показаны в таблицах и на кривых. Установлено, что оптимальная т-ра для разжижения крахмала 50—52°, а оптимальное pH находится в пределах 5,2—5,5. Н. Б.

21127 П. Получение сахара. Ламбинон (Manufacture of sugar. Lambinon G.), Англ. пат. 699864, 18.11.53 [Internat. Sugar J., 1954, **56**, № 662, 52 (англ.)]

Способ получения сахара из свеклы или тростника, отличающийся тем, что диффузионный или прессовый сок подвергается нейтр-ции (напр., Na_2CO_3) и затем обработке в электромагнитном аппарате. Для предупреждения потерь сахара с пеной при выпаривании выпарные аппараты снабжены соответствующими ловушками. При последующем уваривании сиропа и фуговке утфеля несахаристые в-ва концентрируются в мелассе. Г. Б.

21128 П. Очистка сахарного сока. Хиггинботем (Clarification of sugar juice. Higginbotham O.), Австрал. пат. 161256, 3.03.55

Непрерывный процесс очистки тростниковосахарного сока или подобного р-ра, предусматривающий удаление воска, жира, камедей и других в-в с малым уд. весом, суспендированных в р-ре, отличается тем, что через р-р пропускают воздух или газ, в результате чего при последующем прохождении аэрированного р-ра через сборник с обогревом представляется возможным непрерывно отделять указанные в-ва с малым уд. весом и отводить очищ. р-р. Г. Б.

21129 П. Способ очистки сахарных соков (Procédé d'epuration de jus sucrés) [Braunschweigische Maschinenbauanstalt A.-G.]. Франц. пат. 1064592, 14.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1629 (нем.)]

При помощи известкового р-ра с pH 11,3 доводят pH подлежащего очистке сока до 7, оставляют в течение некоторого времени сок при этом pH и, наконец, обрабатывают его известью до тех пор, пока pH не достигнет изоэлектрич. точки. Затем, на первой стадии очистки, отсатурировывают некоторое кол-во добавленной извести (напр., при помощи CO_2) с тем, чтобы образуемые кристаллы $CaCO_3$ адсорбировали и осадили скоагулировавшие колл. в-ва (альбумины, пектины). Л. Ш.

21130 П. Способ освобождения от кислот и очистки сахарных растворов (Procédé de désacidification et d'épuration des solutions de saccharides) [Deutsche Bergin A.-G.]. Франц. пат. 1039717, 9.10.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1629 (нем.)]

Для избежания постепенного закупоривания пор ионитов содержащимися в сахарных соках коагулированными в-вами как обратимыми, так и необратимыми, периодически обрабатывают иониты, в особенности аниониты, для удаления обратимых к-тами, а для удаления необратимых щел. р-рами, выделяющими свободный O_2, напр. NaClO или NH_4ClO в соединении с перекисями. Л. Ш.

21131 П. Процесс очистки и обесцвечивания жидкостей, особенно сахарных растворов (Process for the purification and decoloration of liquids, especially sugar solutions) [Naamlooze Vennootschap algemeene norit Maatschappij]. Англ. пат. 694617, 22.07.53 [Internat. Sugar J., 1954, **56**, № 661, 26 (англ.)]

Способ обесцвечивания сахарных р-ров отличается тем, что р-р пропускают через колонну, заполненную угольной костяной крупкой, к которой добавлено 2—6%

активированного угля. Опыты показали, что при пропуске в течение 96 час. р-ра, содержащего 77 000 *кг* сахара цветность снижается с 1,85 до 0,38 ед. Штаммера, в то время как при обычном способе (без активированного угля) цветность р-ра снижается только до 0,63 ед. Для получения цветности р-ра в 0,6 ед. колонна с костяной крупкой с добавлением 2% активированного угля работает 126 час., против 74 час. по обычной схеме, т. е. производительность увеличивается на 70%. Г. Б.

21132 П. Набухающая на холоде крахмальная пудра. Зек (Poudre d'amidon gonflant à froid. Seck W.). Франц. пат. 1039563, 8.10.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1637 (нем.)]

Примерно 20%-ная водн. суспензия кукурузного, картофельного или пшеничного крахмала клейстеризуется кипячением и высушивается на вальцовой сушилке при 100° и выше. Полученный продукт, прибавленный в молоко, молочное какао или кофе с молоком, быстро дает готовый к использованию пудинг. Вместо воды можно применять молоко, фруктовые соки и т. п. В этом случае получается пудинговая мука, из которой, посредством прибавления холодной воды, может быть приготовлен пудинг. Н. Б.

21133 П. Метод и приспособление для разделения, на основе скорости осаждения, суспендированных в жидкости частиц крахмала и белка, полученных из кукурузы (Verfahren und Vorrichtung zum Trennen nach Setzgeschwindigkeit von dem Mais entstammenden, in Flüssigkeit suspendierten Stärke- und Eiweißteilchen) [Maatschappij voor Kolenbewerking Stamicarbon N. V.]. Австр. пат. 179277, 10.08.54 [Chem. Lbl., 1955, **126**, № 7, 1631 (нем.)]

Разделение частиц крахмала и белка, основанное на различной скорости их осаждения в водн. суспензии, производится при получении кукурузного крахмала при помощи разделительных приспособлений, в одну или несколько ступеней. Н. Б.

21134 П. Получение белковых гидролизатов из картофеля и его отходов. Ксандер (Method of producing protein hydrolizate from potatoes and potato waste. Xander Paul A.) [Wise Potato Chip Co.]. Пат. США 2666080, 12.01.54

Для получения конц. р-ров натриевых солей аминокислот из картофеля и его отходов картофель измельчают, смешивают с водой, отпрессовывают сок, осаждают сахар гидроокисью щел.-зем. металла; в жидкой фракции минер. к-тами гидролизуют белок до получения аминокислот; гидролизат последовательно очищают анионидными и катионидными смолами. Полученный р-р натриевых солей аминокислот концентрируют. Т. С.

См. также; 19327, 19332, 20133; 6407Вх

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

21135. Применение стерилизации и дезинфекции Кучер (Die Anwendung von Sterilisation und Desinfektion. Kutscher U.), Branntweinwirtschaft, 1955, **77**, № 12, 224—227 (нем.)

Кратко описываются методы и приемы стерилизации, применяемые в произ-вах брожения, и мероприятия по проведению дезинфекции разного характера. И. Б.

21136. Получение пищевых дрожжей из отходов при производстве картофельного крахмала. Рейзер (Food yeast torula yeast from potato starch wastes. Reiser Castle O.), J. Agric. and Food Chem., 1954, **2**, № 2, 70—74 (англ.)

Описание разработанного в лаборатории способа получения белковых дрожжей из соковых вод крахмального произ-ва, содержащих 1,2% сухих в-в, для чего используют культуру *Torulopsis utilis*. Размножение дрожжей успешно идет без добавления P, K и Ca. Для уменьшения вспенивания в субстрат добавляют спец. препарат № 1000, повышающий выход дрожжей. Процесс ведут при 30—32°, pH 5; кол-во воздуха для аэрации равно 1,2 объема субстрата. Процесс наиболее экономичен при использовании 40—45% сухих в-в субстрата. На з-де производительностью 30 *т* крахмала в сутки, возможно получение 4,5 *т* дрожжей. Полученные дрожжи содержат 55% белковых в-в и по питательности равны соевой муке, рыбе или мясу. Предлагается разработанная в лаборатории схема поточного произ-ва белковых дрожжей. Т. С.

21137. Производительность дрожжевой клетки. Хен (Leistung der Hefezelle. Haehn Hugo), Brauerei, 1953, **7**, № 9, 55—57 (нем.)

Рассмотрены кол-ва и производительность дрожжевых клеток в пивоваренном, винокуренном и дрожжевом произ-вах и в хлебопечении. Н. С.

21138. Окислительно-восстановительные реакции в бродильных производствах, Кепеш (L'oxido-réduction en fermentation. Kepes A.), Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 426—434 (франц.)

Излагаются общие представления об окислительно-восстановительных (ОВ) процессах, методика потенциометрич. измерений, изменение ОВ-потенциала в процессе брожения, характеристика ОВ-системы в виноделии и в пивоварении. Измерение ОВ-потенциала облегчает понимание биохимич. процессов в сложных средах биологич. происхождения. Н. П.

21139. Трудно сбраживаемые мелассы и методы их переработки. Мельцер И. А., Дубровская Т. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та хлебопек. пром-сти, 1955, № 6, 100—111

Химический и микробиологич. анализ 29 образцов мелассы, поступивших на дрожжевые з-ды, показал, что мелассы содержат много вредных примесей. Для переработки их была применена комплексная обработка, включающая наиболее эффективные, проверенные практикой пром-сти, способы исправления отдельных дефектов меласс. Опыты по радикальному исправлению состава последних с участием катионитов и анионитов дали положительные результаты по выходу и качеству дрожжей из дефектных паток. М. П.

21140. Быстрый способ осветления мелассы применительно к требованиям непрерывного выращивания пекарных дрожжей. Плевако Е. А., Астахова И. П., Тр. Всес. н.-и. ин-та хлебопек. пром-сти, 1955, № 6, 93—99

Химико-аналитические данные мелассы (М), осветленной различными способами, показывают, что при обработке сырья быстрым горячим способом с расходом 4% суперфосфата, 0,2% щелочи или 0,8% извести получается прозрачная среда, пригодная для выращивания хлебопекарных дрожжей с хорошим выходом на сырье. На эксперим. установке в непрерывно действующем отстойнике проведено осветление М указанным способом, причем установлено, что в 1 час в 10 *л* емкости отстойника можно осветлить 1 *кг* М; скорость оттока осветленной среды составляет 0,07 *мм/сек*, нагрузка на отстойник 0,025 $м^3/м^2$ в час, длительность пребывания среды в отстойнике при непрерывном оптимальном режиме 2—2,5 часа, при 8—10 оборотах отстойника в сутки. Осадок, выпадающий в нем, собирается в конусной его части, составляет 2,5% к весу переработанной М и выгружается один раз в сутки приспособлением для выгрузки осадка в нижней части отстойника, причем работа его не прерывается. Полученная в отстойнике среда стерильна, содержит 0,05—0,1% фосфора, имеет кислую р-цию pH 5,5—6,0, т-ру 65—70°. М. П.

21141. Рациональный метод упаковки сушеных дрожжей в целях их длительного хранения. Мель

цер И. А., Астахова И. П., Тр. Всес. н.-и. ин-та хлебопек. пром-сти, 1955, № 6, 115—125

Тара для хранения сушеных дрожжей должна быть паро- и влагонепроницаема. Наиболее пригодной тарой является типовая стеклянная банка емк. 860 *мл*, которая вмещает до 500 *г* сушеных дрожжей. Упаковывать дрожжи следует на вакуум-укупорочных машинах СКО или «Победа» Одесского машиностроительного з-да. Необходимо как можно лучше удалить воздух и добавить в банки азот. Качество дрожжей при хранении их в банках, заполненных CO_2, по всем показателям хуже, чем в банках, затаренных при одном лишь вакууме или при последующем заполнении банок азотом. М. П.

21142. Химия на службе спиртового производства. Дитрих (Die Chemie im Dienste des Brennereiwesens. Dietrich K. R.), Chem. Labor. und Betrieb, 1953, **4**, № 7, 362—368 (нем.)

Использование достижений химии, физики и механики позволило во много раз ускорить осахаривание крахмала и сократить все подсобные операции спиртового произ-ва. Приводится аппаратурная схема и описание технологии непрерывного процесса получения спирта. Барда высушивается и используется как корм в птицеводстве. Я. М.-З.

21143. Новый метод получения спирта. Свентославский (O nowej metodzie otrzymywania spirytusu. Świętosławski W.), Postępy nauk rolniczych, 1955, **2**, № 2, 111—112 (польск.)

Некоторые из большого числа спиртных з-дов, получающих спирт синтетич. путем из C_2H_4 с применением H_2SO_4, перешли на более дешевый и простой способ прямого соединения C_2H_4 с H_2O в газовой фазе с применением катализаторов, причем спирт обходится на 40% дешевле, чем при ферментативном способе. Одновременно освобождаются большие кол-ва зерна, картофеля и др., шедшие на изготовл. спирта. Л. Ш.

21144. Выбор дрожжей для спиртовых заводов. Барта (Výběr kvasinek pro průmyslové lihovary. Bárta J.), Kvasný prumysl, 1955, **1**, № 4, 80—82 (чеш.; резюме русс., нем.)

Подробно описаны требования, предъявляемые спиртовым произ-вом к применяемым дрожжам. Приведена методика определения качества дрожжей при сбраживании мелассы. Описан выделенный из египетских тростниковых меласс вид дрожжей, принадлежащий, очевидно, к *Sacharomyces manginii* и названный *Sacharomyces tropicus*. Дрожжи оказались пригодными для сбраживания свекловичной мелассы. Преимущества *Sach. trop.*: увеличение выхода спирта, меньшее содержание в бражке глицерина, дрожжевой массы. Недостаток — склонность к агглютинации в начале главного брожения. Первые заводские опыты дали на 0,75% увеличение выхода спирта. Дальнейшим культивированием дрожжей вида *Sach. trop.* удалось получить дрожжи с миним. склонностью к хлопьеобразованию, увеличивающие выход спирта на 1,20% к весу сахара. Дрожжами было сброжено 18438,5 *ц* мелассы с содержанием сахара 50,31%. Выход спирта составил 61,85%. Потери сахара были 0,1—0,25%, кислотность 0,9—2,0 *мл* 1 н. NaOH, содержание спирта в бражке 9—10 об. %, дрожжевой массы 3,5—5 *г/л*. Поскольку состав мелассы ежегодно меняется, испытание вновь выделяемых видов дрожжей необходимо проводить в течение нескольких лет. Е. Ш.

21145. Опыты по улучшению запаха и вкуса синтетического сакэ. 1. Применение экстрагированной соевой муки. Судзуи, Нарисада, Сакамото (The Studies for Increasing the Odour and Taste of synthetic sake. 1. On the Utilization of Extracted Soybean-Powder. Shuzui Kisetsu, Narisada Yoshio, Sakamoto Masayoshi), 科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts. Scient. Res. Jnst., 1953, **29**, № 5—6, 494x, 500, Abstrs: kagaku-kenkyu-jo hokoku, 1953, **23**, № 1, 40 (англ.)

Испробована экстрагированная гексаном соевая мука для улучшения вкуса и запаха японского вина синтетич. сакэ, получаемого путем брожения. Опыты дали положительные результаты. И. Б.

21146. Исследование жировых веществ риса и их значения в производстве сакэ. Мори, Ватанабе (清酒用米の油脂成分とその清酒醸造に於ける意義の探究（第1報）精白工程に於ける變化とその油脂性狀. 森太郎, 渡邊和夫), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment Technol., 1953, **31**, № 6, 213—217 (япон.; резюме англ.)

Изучались жировые в-ва риса, влияющие на вкус сакэ. Установлено, что для произ-ва этого напитка должен применяться очень хорошо полированный рис. Н. Л.

21147. Лекарственные растения в промышленности ликеров. Морини (Les plantes officinales dans l'industrie des liqueurs. Morini Paola), Inds parfum., 1955, **10**, № 3, 93—96 (франц.)

Обзор итальянской пром-сти ликеров, их характеристика и перечень применяемых растений. Е. С.

21148. Характеристика спиртов «хорошего вкуса» и товароведческое определение их чистоты реакцией с перманганатом. Тамбуррини, Палладини, Дард (Caratteristiche di alcoli buon gusto del commercio e considerazioni sul saggio merceologico di resistenza al permanganato in relazione alle loro impurezze. Tamburrini V., Palladini F., Dard E.), Riv. viticolt. e enol., 1955, **8**, № 2, 53—65 (итал.)

Приводятся анализы 150 образцов спиртов из разного сырья и разных районов Италии, а также некоторые соображения о коэфф. загрязнения, о р-ции с перманганатом калия и о содержании метилового спирта в разных исходных материалах. Предлагается модификация способа определения чистоты спирта р-цией с перманганатом, принятого итальянской фармакопеей, и способов американского и Алена. Новый способ дает быстрое определение загрязнений и более удобен с товароведческой точки зрения (к 50 *мл* испытуемого спирта прибавляют 1 *мл* 1%-ного р-ра $KMnO_4$). Продолжительность р-ций 25 мин. Н. П.

21149. Получение фруктовой водки, не содержащей метилового спирта. Бойчинов (Получаване на плодови ракии без метилов алкохол. Бойчинов А т.), Лозарство и винарство, 1955, **4**, № 1, 51—60 (болг.)

Исследованием условий образования CH_3OH в сусле и его поведения при разгонке установлено, что для получения водки, не содержащей CH_3OH, необходимо: яблоки хорошо измельчать и прессовать на прессах непрерывного действия, выжимки размолоть, обработать водой, SO_2 и дрожжами, а после сбраживания выварить в котле с обратным водяным холодильником; не применять для сбраживания загнивших или пораженных грибками плодов; отходы при произ-ве джема, сухофруктов и пр. перерабатывать на водку быстро, не давая им портиться, так как при этом образуется много CH_3OH. З. Б.

21150. Комплексометрический метод определения жесткости воды. Шохет М. И., Кац В. М., Спирт. пром-сть, 1954, № 2, 18—19

Применяемый в ликеро-водочном производстве метод основан на образовании комплексов комплексом III (**I**) с Ca^{2+} и Mg^{2+}, характерно окрашивающихся в присутствии одного из индикаторов — эриохром черного (виннокрасный цвет), кислотного хром-синего — К (розово-красный) и кислотного хром — темносинего (розово-красный). При анализе воды, не содержащей

Cu, Zn и Mn с жесткостью ⩾0,5 *мг-экв* 1,4°) в колбу емк. 250—300 *мл* отмеряют такое кол-во воды с Ca^{2+} и Mg^{2+}, чтобы содержание составляло ⩽0,5 *мг-экв*, разбавляют до 100 *мл*, добавляют 5 *мл* аммиачного буферного р-ра, 7—8 капель р-ра индикатора и медленно титруют 0,1 н. I до окраски, свойственной каждому индикатору в отсутствие Ca^{2+} и Mg^{2+}, т. е., соответственно, до синей с зеленоватым оттенком, сиреневой и синевато-сиреневой. Жесткость в *мг-экв/л* вычисляют по ф-ле: $H = 100\ ak/v$ где v — объем пробы (в *мл*), a — расход 0,1 н. I (в *мл*), k — поправочный коэфф. этого р-ра. При пользовании набором реактивов, выпускаемых хим. з-дом им. Войкова Главхимреактива, и приложенной инструкцией продолжительность анализа равняется 3—5 мин. Cu и Zn переводят в сульфиды, Mn фиксируют в форме Mn^{2+} прибавлением гидроксиламина. Для воды с жесткостью 0,015—0,5 *мг-экв/л* и <0,015 *мг-экв/л* разработаны особые варианты. Н. С.

21151. **Изготовление диоксиацетона брожением. Пушкаш** (Dioxiaceton erjesztéses előállitása. Puskás Aurél), Budapesti müszaki egyetem mezögazd. kém. technol. tanszékenek évk., 1952, III— 1954, VIII Budapest, 1954, 150—153 (венг.; резюме русс., англ.)

Брожение дрожжевого отвара, содержащего 0,3% сухого в-ва и 6% глицерина (при помощи *Acetobacter suboxydans*) производилось в течение 5 дней, при т-ре 30°, pH 5,5—7,0, при постоянном продувании воздуха через р-р (скорость процесса при этом зависит от эффективности продувания; при прекращении продувания кол-ва диоксиацетона (I) в р-ре убывает со временем. Выход I (в расчете на глицерин) — 90%. Отвар отбеливается после брожения ($CaCO_3$, бентонитом, активированным углем), выпаривается в вакууме до 1/7 объема, после этого белки осаждаются спиртом, который отгоняется под вакуумом, р-р разбавляется ацетоном, фильтруется, после чего последний отгоняется и при внесении затравки происходит кристаллизация I. Повторной кристаллизацией маточного р-ра (тем же способом) можно в сумме получить 70% в кристаллич. виде. I определялся по методу Люфа и Шорля, причем титрованием известных р-ров была построена кривая зависимости кол-ва I (*мг*) от расхода 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ (*мл*). Г. Ю.

21152. **Работы по уточнению метода анализа хмелевого экстракта. Гудкоп, Мендлик, Шнеллен** (Rapport over de werkzaamheden van het hopextract-team. Goedkoop W., Mendlik F., Schnellen Ch. G. Th. P.), Internat. tijdschr. brouw. en mout, 1953—1954, **13**, № 1—2, 6—11 (флам.; резюме франц., англ., нем.)

Для анализа хмелевого экстракта рекомендуется способ Govaert — Verzele (Fermentatio, 1948, 35, № 4—6) со следующим изменением: 70 ч. экстракта смешивают с 30 ч. воды, 5 *г*. смеси растворяют в метаноле и исследуют согласно прописи; фактор пересчета при поляриметрич. определении — 4,74. Указанное изменение дает точное содержание α-горькой к-ты. Опыты изготовления пива на хмелевом экстракте показали неэкономичность его применения. К. Г.

21153. **Детальные исследования метода анализа хмеля. Гудкоп** (Nadere onderzoekingen betreffende de hopanalyse. Goedkoop W.), Internat. tijdschr. brouw. en mout., 1953, **12**, № 9—10, 149—154 (голл.; резюме. англ., нем.)

В свежем хмеле методы Вёльмера (I), Форда и Тейта (II) дают более высокие значения α-горьких к-т (III,) чем метод Говарт -Верзеле (IV). Если гумулат Pb растворить в метаноле с H_2SO_4 и в фильтрате $PbSO_4$ определять α-горькую к-ту поляриметрически, то разница между методами будет небольшой. В 29 образцах хмеля, полученных из разных стран, определяли III. Найдены совпадающие значения по IV и при поляриметрич. определении растворенного гумулата Pb, образованного по I. Стандартное отклонение составляет ±0,32%. Гумулат Pb по I содержит в среднем 12% загрязнений (примесей). Кол-во загрязнений уменьшается с увеличением содержания III в хмеле. 9 различных образцов анализировались по II в модернизации Гофа. Гумулат Pb также растворялся в H_2SO_4 и значения III определялись поляриметрически. Полученные значения совпадали с определенными по IV, стандартное отклонение составило ±0,13%. Гумулат свинца по II содержит 6% загрязнений (примесей), по II в модификации Гофа 5%. Во всех методах перед осаждением гумулата Pb необходимо удалить продукты окисления, как это имеет место в IV, путем хроматографии. Определение III обычным методом путем разложения гумулата Pb и по поляриметрич. определению гумулона занимает много времени. Л. Ш.

21154. **Качество ячменя и его влияние на производство солода и пива. Урьон** (La qualité des orges ses incidences sur la fabrication. Urion E.), Brasserie, 1953, **8**, № 79, 57—58, 59—60 (франц.)

Обзор докладов о зависимости пивоваренных качеств ячменя из различных районов Франции от почвенных и климатических условий в течение вегетационного периода за 1910—1952 гг. Т. Л.

21155. **Применение некоторых химических соединений группы витамина К, как средства консервирования пива. Тангерди, Францна** (Néhány K-vitaminszerű vegyület alkalmazása sörtartósítószerként. Tengerdy Róbert, Francia Ottó), Budapesti müszaki egyetem mezögazd. kém. technol. tanszékenek évk., 1952, III—1954, VIII. Budapest, 1954, 136—143 (венг.; резюме русс., англ.)

Исследовалась возможность применения некоторых хим. соединений, относящихся к группе витамина К для консервирования пива. Проведены испытания с фтиоколом и другими производными 2-метил-1,4-нафтохинона. Лучшие результаты получены при применении дихлор-2,3-1,4-нафтохинона. Необходимая конц-ия его составляет 0,6—1,0 *г/л*. Изменений во вкусе пива не наблюдалось. Недостатком этого препарата является его плохая растворимость. Л. Г.

21156. **Охлаждение и розлив пива с применением твердой углекислоты. Стивен** (Kühlen und Ausschenken von Bier mit fester Kohlensäure. Steven Edmund), Brauerei, 1955, **9**, № 14, 75—76 (нем.)

Применение твердой CO_2 в качестве хладоагента обходится в Германии в 8,5 раза дороже, чем применение водяного льда. Описывается установка для эффективного использования твердой CO_2, применяющаяся в Германии и других странах, для насыщения пива и его розлива. Установка состоит из герметически закрывающегося баллона, наполненного сухим льдом с двумя вентилями, которые служат для отвода газа и для соединения с запасным баллоном для газообразной CO_2. Давление, достаточное для перекачки пива, создается газообразной CO_2, образующейся из сухого льда. При давл. 5,3 *ати* и повышении т-ры с —80 до —56,6° сухой лед медленно разжижается, а газообразная CO_2 по мере расходования пополняется за счет жидкой CO_2. Давление в сосуде остается постоянным — ~53 *ати*. При снижении давления до 30 *ати* загружается новое кол-во сухого льда. Сухой лед доставляется на пивоваренные з-ды в брикетах по 5—10—20 *кг* в гофрированном картоне. Р. З.

21157. **Розлив пива в банки.**— (Abfülung von Bier in Dosen. Schm), Brauwelt, 1955, 95, № 14—15, 168—170 (нем.)

Описывается техника розлива пива в цилиндрич. жестяные банки 65/122 *мм*. Рассматриваются преимущества этой тары. И. Б.

ХИМ

21158. Разработка способа сохранения жидких пивных дрожжей в целях возможности их транспортировки. Голембевский (Opracowanie metody konserwowania mokrych drożdży piwowarskich celem umożliwienia ich transportu. Gołębiewski T.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 5, 215—216 (польск.)

Предложен способ предохранения от порчи отработанных пивных дрожжей при их транспортировке с места получения до места централизованной сушки. Дрожжи нагревают в течение 5 мин. до 70° паром низкого давления и поддерживают при этой т-ре в течение 10 мин.; по истечении 24 час. дрожжи отпрессовывают до содержания ~25% сухих в-в, что дает уменьшение дрожжевой массы на 40—50%, к отпрессованной массе добавляют в качестве консервирующего средства 0,1—0,2% салициловой к-ты или 0,5—1,0% сернистого натра. Л. Ш.

21159. Дезинфицирующее средство «полацид». Каммер (Das Desinfektionsmittel polacid. Kammer F.), Mitt. Versuchstation Gärungsgew, 1953, **7**, № 1/2, 27 (нем.)

Предлагается органич. четвертичное аммонийное соединение («полацид») в качестве дезинфицирующего средства для оборудования пивоваренных з-дов. Оно неядовито, не имеет никакого запаха и вкуса, легко растворимо в воде, не разрушает металлов, дерева, смолки и текстильных изделий. Т. Л.

21160. Фильтрация пива через кизельгур. Шмидт (Die Kieselgurfiltration von Bier. Schmied Otto), Mitt. Versuchstation Gärungsgew., 1953, **7**, № 11/12, 166—171 (нем.)

Рассматриваются механизм действия и свойства кизельгура (К), как фильтрующего материала. При фильтрации пива через К на фильтрующую поверхность наносят сначала слой К (расход 500 *г/м²*), а затем направляют пиво, смешанное с небольшим кол-вом К (50 *г/л*) в спец. смесителе. Применяют смесь 20% грубого и 80% тонкого К, причем расход К составляет 68,9 *г/гл*, из них 18,8 *г/гл* для нанесения начального слоя и 50 *г/гл* для дозировки во время фильтрации. Приведена схема смесителя и установки фильтра. Фильтрация через К не ухудшает вкус и пеностойкость пива. Н. Л.

21161. Об улавливании углекислоты на пивоваренных заводах. Опиц (Hilfe für die Brauereien in der Kohlensäureversorgung. Opitz W.), Lebensmittelindustrie, 1954, **1**, № 5, 126—128 (нем.)

Приводится схема и описание установки для улавливания CO_2 на пивоваренных з-дах. Н. Л.

21162. Современная солодовня. Куттер [Eine moderne Mälzerei. (A modern Malting Plant). Kutter F.), Schweiz. Brauer. — Rundschau, 1953, **64**, № 5, 82—88 (нем.)

Описаны устройство и работа солодовни, перерабатывающей 10 000 *т* ячменя, которую обслуживают 12, а в период приемки зерна — 16 рабочих. Поступающий ячмень при необходимости подсушивается в барабанных сушилках при т-ре поступающего воздуха 63°. Ячмень хранится в силосных башнях емк. 100 *т* каждая при 10°. Зерно замачивается в чанах емк. 14 *т* при 10°. Ячмень проращивается на токах площадью 5,5×36,7 *м*, расположенных в 4-этажном здании; на 200 *м²* проращивается 7 *т* ячменя. Ячмень перелопачивается на токах автоматич. ворошителями. В течение всего года на токах автоматически поддерживается одинаковая т-ра и влажность. Солод хранится в 96 силосных башнях по 30 *т* в каждой. М. Г.

21163. Способ обнаружения ртути в уксусе и установление ее происхождения. Слёйс (Methode van onderzoek naar de aanwezigheid van kwik inazijin en de mogelijkheid met deze methode de herkomst van azijn te bepalen. Sluis C. J. van der), Chem. weekbl., 1953, **49**, № 5, 65—67 (голл.)

Ртуть в уксусе из синтетич. CH_3COOH обнаруживается осаждением ее на катоде, переводя ее в амальгаму Al, разложением последней и цветной р-цией на Al. 25 *мл* уксуса, нейтрализованного по нейтральроту, и 5 *мл* насыщ. на холоду р-ра хинона электролизуют в Pt-чашке (анод), с катодом Pt-проволока, до изменения цвета в черно-зеленый (1 час.) Лакированная Al-пластинка вдавливается по середине на глубину 0,5 *см* и в углублении абразивной бумагой очищается 1 *см²*. Очищ. поверхность промывается 20%-ной NaOH и спиртоэфирной смесью (1 : 1). В углубление пластинки наливают 1 *мл* дистилл. H_2O + 1,2 *мл* 0,02%-ной Na_2SO_4 +1,2 *мл* р-ра хинона и электролизуют 30 мин. с катодом (Al) и анодом (Pt-проволокой, с осажденной на ней Hg). На пластинке получается амальгама Al. Электролит сливают и наливают 3%-ной H_2O_2 для разложения амальгамы. Через 5 мин. сливают и наливают реагент (0,2 *г* ализаринсульфоната Na + 0,5 *г* 100%-ной CH_3COOH, полученной из спирта, + 100 *мл* H_2O). Реагентом обрабатывают дважды по 3 мин., причем часто выпадают хлопья. Пластинку протирают мягкой тканью для удаления неплотно приставшего осадка и рассматривают под микроскопом с увеличением в 250 раз. На пластинке различают пятна двух цветов: светлокрасного до оранжевого, происходящие от реагента, и кирпично- до темнокрасного от разложенной амальгамы. Для исключения ошибок, вызванных реагентом, производится контрольный анализ с H_2O вместо уксуса. К. Г.

21164. Технология и производство белых столовых вин «Димят». Спиров (Технология и производство на димятови бели трапезни вина. Спиров Н.), Лозарство и винарство, 1954, **3**, № 5, 299—303 (болг.)

Характеристика винограда сорта «Димят» и технология производ. белого столового вина «Димят». З. Б.

21165. Продукты брожения и ароматообразующие вещества дрожжей. Кастор (Fermentation products and flavor profiles of yeasts. Castor John G. B.), Wines and Vines, 1954, **35**, № 8, 29—31 (англ.)

Обследованы продукты брожения разных рас винных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, а также других дрожжевых грибков *Schizosaccharomyces*, *Kloeckera*, *Saccharomycodes Betanomyces* при сбраживании сахара в конц-иях 20—40%. Определялось кол-во полученного спирта, летучих к-т, альдегидов (в виде ацетальдегида), общее кол-во летучих эфиров (этилацетата). Учитывались ароматич. в-ва тех же дрожжей при брожении на сахаро-фосфатной водн. среде с характеристикой запаха опытными дегустаторами. Установлено, что одни дрожжевые грибки (*Kloeckera*) не подходят для произ-ва натуральных сладких вин из-за образования большого кол-ва этилацетата и уксусного запаха, другие, токайские штаммы сахаромицетов, более пригодны, а шизосахаромицеты, именно *Schizosaccharomyces pombe*, дают большой выход спирта и приятный аромат в вине. О. Б.

21166. Некоторые биологические предпосылки производства и ухода за восточно-швейцарскими винами. Люти (Einige biologische Gesichtspunkte bei der Bereitung und Pflege der Ostschweizer Weine. Lüthi Hans), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1953, **62**, № 20, 378—383; № 21, 404—411 (нем.)

На основании проведенных опытов по сбраживанию сусла из здорового и поврежденного винограда на природных и чистых культурах дрожжей доказывается необходимость применения для сбраживания только чистых культур дрожжей. В винах, полученных сбраживанием на чистых культурах, наблюдалось содержание летучих к-т всегда значительно меньшее, чем

в сброженных на природных дрожжах. Описаны некоторые болезни и пороки швейцарских виноградных вин, причины их возникновения и рекомендованы меры по их предупреждению. Для предохранения от уксусного скисания и ожирения предложены фильтрация через обеспложивающий фильтр; для предупреждения белковых помутнений и выпадения винного камня — нагревание в пластинчатом пастеризаторе до 65° 20—30 сек. с немедленным охлаждением. Но эти мероприятия могут быть эффективными только в случае, если вино разливать в стерильные бутылки. Для снижения излишней кислотности вин рекомендовано биологич. (бактериальное) кислотопонижение. О. З.

21167. Десертное вино Фрага. Руднев Н. М., (Винул де десерт Фрага. Руднев Н. М.), Грэдинэритул виеритулши винэритул Молдовей, Садоводство, виноделие и виноградарство Молдавии, 1954, № 6, 38—40 (молд.), 40—41

Приготовленное в Молдавии в производственных условиях, при применении спец. технологии, десертное вино из гибридного сорта Фрага белая после двухлетней выдержки было оценено Центральной дегустационной комиссией Главвино в 8,7 балла. Сырьевые ресурсы Молдавии позволяют весьма значительно расширить выпуск этого вина. О. З.

21168. Содержание бутиленгликоля в некоторых типичных испанских винах. Касас-Лукас (Contenido en butilenglicol de algunos vinos tipicos españoles. Casas Lucas Justo F.), An. Real. soc. española fís. y quím, 1954, **B50**, № 7—8, 707—710 (исп.)

Образование бутиленгликоля (I), как побочного продукта спиртового брожения, объясняется восстановлением ацетилметилкарбинола при ферментативной конденсации ацетальдегида. При исследовании ряда типичных испанских вин содержание I составляло 0,35—1,58 *г/л*, в винах под хересной пленкой 0,84—1,47 *г/л*. Различие в содержании I в вине (по данным автора и других исследователей от следов до 1,58 *г/л*) зависит от типа вина и метода определения: оно ниже при методе определения I в виде диметилглиоксима никеля, чем при методе окисления I иодной к-той. Содержание бутиленгликоля в испанских винах больше, чем в винах других стран; особенно много его в хересах. Н. П.

21169. Холод в виноделии. Оптимальные температуры брожения. Негр, Марто (Le froid en oenologie temperature optima de vinification. Negre E., Marteau G.), Progr. agric. et vitic, 1954, **142**, № 36—37, 143—151 (франц.)

Приводятся оптимальные т-ры брожения для разных климатич. условий и разных дрожжевых рас и исследования влияния т-ры на содержание в готовом вине спирта, глицерина, альдегидов и эфиров, а также на развитие кислотопонижающих и патогенных бактерий Рассматриваются способы регулирования т-ры брожения. Н. П.

21170. Измельченное растительное сырье для вермута. Грибель (Gemahlene Wermutkräuter. Griebel C.), Z. Lebensmittel — Untersuch. und Forsch., 1955, **100**, № 4, 270—274 (нем.)

Предложено микроскопич. определение наличия тысячелистника и полыни по их морфологич. признакам (по форме покровных волосков и полярных клеток) в измельченных смесях для вермута. Приведены рисунки этих клеток. О. З.

21171. Спектрофотометрическое определение калия и натрия в вине. Вурцигер (Über die flammenphotometrische Bestimmung und den Gehalt von Kalium und Natrium im Wein. Wurziger Joh.), Dtsch. Lebensmitt.— Rundschau, 1955, 51, № 5, 124—130 (нем.)

Приведены данные по определению калия и натрия в 155 образцах различных вин при помощи спектрофотометра Riehm-Lange в пламени пропана. Метод пригоден для быстрых, ориентировочных определений. О. З.

21172. Определение следов железа в вине. Дейбнер, Бузиг (Dosage de traces de fer total dans les vins. Deibner Léonce, Bouzigues Henry), Mikrochim. acta, 1954, № 5, 501—508 (франц.; резюме англ., нем.)

При анализе вина или фруктового сока Fe определяют колориметрически с *o*-фенантролином (I). Пробу вина предварительно обрабатывают 30—31%-ным H_2O_2 при нагревании в присутствии пемзы с последующим разложением окислителя избытком (3—4 *мм*) NH_4OH (уд. в. 0,9) на холоду. К полученному прозрачному и бесцветному р-ру добавляют 1 н. HCl для установления pH на уровне 1—2. Параллельно ведут контрольный опыт (при содержании 150—200 *г* сахара в 1 *л* вина прибавляют 5 *мл* NH_4OH). 20 *мл* р-ра в HCl наливают в мерную колбу емк. 50 *мл* с притертой пробкой, добавляют смесь 2 *мл* 2,5%-ного р-ра гидрохинона, 2 *мл* 20%-ного р-ра Na_2SO_3 и 1 *мл* р-ра I. Через 15 мин. добавляют 10 *мл* 20%-ного р-ра CH_3COONH_4, после появления окраски разбавляют водой до 50 *мл* и колориметрируют. Содержание Fe (в *мг/л*) вычисляют по ф-ле $x = 100\ n/av$, где n — содержание Fe (в γ) в 1 *мл* р-ра в HCl, полученного из пробы вина; a — часть объема пробы вина, введенного в мерную колбу, v — объем пробы вина (в *мл*). При фотоколориметрировании (при 485 *мμ*) погрешность составляет $<5\%$, при употреблении спектрофотометра погрешность составляет $\pm 0{,}0005\%$. Преимущество метода в быстроте, позволяющей производить серийные анализы. Описанный метод разложения вина применим для определения других металлов. О. П.

21173. Активированный уголь. Хикинботам (Activated carbon. Hickinbothan Alan R.), Austral. Brewing and Wine J., 1953, **71**, № 11, 20, 22 (англ.)

Обзорная статья по свойствам активированного угля и его применению в виноделии для обесцвечивания, мадеризации, оксидации и дезодорации вин. Н. П.

21174. Хладоустойчивые дрожжи в виноделии. Гулач (Chladnomilné kvasinky ve vinném hospodářství. Hulač Vojtěch), Vinařství, 1954, № 47, 153—154 (чеш.)

Исследовалось применение в виноделии 2 рас хладоустойчивых дрожжей *Fendant* и *Herrliberg*, морфология, физиология и биология которых описаны в Сб. Чехосл. Акад. земл. XXI, 1948, 66—73. Опыты применения указанных дрожжей на ряде з-дов для произ-ва фруктовых и мальтозных вин дали положительные результаты. Вина, полученные при т-ре брожения 8—10°, удовлетворяли всем требованиям как по хим. составу, так и в отношении их органолептич. оценки. Изучалась также возможность использования указанных рас дрожжей для произ-ва игристых вин по бутылочному шампанскому способу. Е. Ш.

21175. Химические средства для мойки бутылок. Зигрист (Chemische und technische Hilfsmittel zur Flaschenreinigung. Siegrist H.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1955, **64**, № 9, 161—166 (нем.)

Для мойки винных бутылок рекомендуются сода, силикаты, ортофосфаты, полифосфаты и в комбинации с ними сернокислый и хлористый натр. Предложены некоторые технич. приемы для мойки бутылок. О. З.

21176. Поточный способ производства вина по полуциркулярной линии. Зимба (Production streamlined on semicircular line. Ziemba John V.), Food Engng, 1954, **26**, № 8, 74—76, 170 (англ.)

Описывается планировка винного з-да в Чикаго,

XUM

устраняющая перекрещивание потоков материалов и загромождение площади. Увеличение выхода продукции достигается применением передовых способов фильтрации, нагревания, охлаждения, осветления и розлива вина в бутылки, а также подачи материалов. Н. П.

21177. Причины порчи плодово-ягодных вин. **Энгель, Хиршман** (Die Ursachen des Verderbens von Obstweinen. Engel F., Hirschmann K.), Mitt. Versuchsstation Gärungsgew., 1955, **9**, № 5/6, 77—83 (нем.)

Описаны различные недостатки, пороки и болезни плодово-ягодных вин, причины их возникновения, рекомендуются некоторые мероприятия по их предотвращению и устранению. О. З.

21178. Стабилизация яблочного вина глюкозооксидазой. Ян (Stabilizing apple wine with glucose oxidase. Yang H. Y.), Food Res., 1955, **20**, № 1, 42—46 (англ.)

Описаны опыты по добавлению в яблочное вино, содержащее 12% спирта и 1,2% сахара, препарата из глюкозооксидазы и каталазы. Содержание летучих к-т в опытных винах не увеличивалось. О. З.

21179. Упрощенный метод определения ацетальдегида и железа в яблочном сидре и грушевом вине (пуаре). Таверньe (Tests pratiques pour dépister l'éthanal et le fer dans les cidres et les poirés. Tavernier J.), Inds agric. et aliment., 1954, **71**, № 4, 341—342 (франц.)

К 100 *мл* сидра добавляют 10 *мл* основного уксуснокислого свинца, отфильтровывают; к 10 *мл* добавляют 4 *мл* реактива Шиффа. Появление розового окрашивания в течение 45 сек. с последующим углублением окраски к концу 4-й мин. показывает, что содержание ацетальдегида в сидре превышает предельную допустимую норму, равную 200 *мг/л*. В состав реактива Шиффа входят спирт. р-р фуксина и бисульфит натрия, подкисленные H_2SO_4. Для определения содержания железа к 10 *мл* сидра добавляют 1,5 *мл* х. ч. HCl; 1,5 *мл* 0,5%-ного ванадиевокислого аммония; 1 *мл* р-ра роданистого калия (50 *г*/100 *мл*); 20 *мл* серного эфира. Интенсивность полученного окрашивания сравнивают с двумя эталонами, содержащими в 1 *л* 6 *мг* и 12 *мг* железа. Допустимая норма содержания железа в сидре и пуаре 12 *мг/л*. Т. С.

21180 П. Улучшение спиртового брожения. Марикур, Дуаз (Perfectionnements aux fermentations alcooliques. Maricourt H., Doise V.). Франц. пат. 1040503, 15.10.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2555 (нем.)]

Для увеличения конц-ии дрожжевых клеток в бродильный сосуд во время брожения или после его окончания вдувается воздух; оптимальное кол-во клеток увеличивается на 5—10%; дрожжи употребляются как задаточные или для других целей; способ применяется при сбраживании винограда, сахарной свеклы и мелассы. И. Б.

21181 П. Очистка ацетона. Мансьон, Алеритьер (Process for the purification of acetone. Mention Maurice, Alheritiere Louis) [Les Usines de Melle (Soc. An.)]. Канад. пат. 506994, 2.11.54

Очистку сырца ацетона (I), полученного путем брожения, осуществляют в двухколонном ректификационном агрегате. В первой колонне экстрактивной дистилляцией горячей водой, подаваемой на верх колонны из куба второй колонны, отделяют водн. погон примесей от 2—10%-ного водн. р-ра почти чистого I, отводимого из куба первой колонны. Сырец I подается в середину колонны. Подачу воды и нагрев куба регулируют так, чтобы в погон примесей отходило от 1—2,5% до 10% от кол-ва сырца I, поданного в колонну; конц-ия I непосредственно выше точки ввода сырца равнялась 10%, а ниже — 15%; отходящий из колонны водн. р-р I содержал бы 2—10% I. Кубовая жидкость первой колонны подвергается ректификации во второй колонне для выделения погона чистого I. Если погон примесей первой колонны при стоянии расслаивается, то от него отбирают масляный слой. Н. П.

21182 П. Усовершенствование в области способов обработки хмеля путем каталитической изомеризации гумулона (Perfectionnements apportés aux procédés pour le traitement du houblon par isomérisation catalytique de l'humulone) [Salac V. et Ceskoslovenske Pivovary, Lihovary a Konservarny]. Франц. пат. 1036824, 11.09.53 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 1, 125 (франц.)]

Усовершенствование состоит в том, что шишечки хмеля экстрагируют отдельно водой или истощенным сильно разб. суслом и экстракт перед выпариванием подвергают спец. обработке, в результате чего его pH доводится до 6,2—7,5, что особенно способствует полной изомеризации гумулона (α-лупулиновой к-ты). Я. К.

См. также: 20096; 7162-7164Бх

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

21183. Полимерные фосфаты и их применение в пищевых продуктах. Герритсма (Polymere phosphaten toegevoegd aan levensmiddelen. Gerritsma K. W.), Voeding, 1954, **15**, № 7, 293—303 (голл.; резюме англ.)

Обзор работ по химии полимерных фосфорных к-т, анализу смесей, применению в пищевой пром-сти (сыроварение, пекарские порошки, мясные продукты) и физиологич. действию полимеров. Библ. 48 назв. К. Г.

21184. Определение люминесцентным анализом общей кислотности в смесях для мороженого. Коттас (Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes von Speiseeis durch Luminescenz-Analyse. Kottász J.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1955, **100**, № 1, 54—56 (нем.)

20 *мл* смеси переносят в конич. колбу, добавляют 50—60 *мл* прокипяченной и охлажд. воды, 5 *мл* 3%-ного р-ра H_2O_2, 10 *мл* 96%-ного C_2H_5OH и 3—4 *мл* 0,05%-ного водн. р-ра люцигенина и титруют в темноте 0,1 н. NaOH. В точке эквивалентности при добавлении капли титрующего р-ра появляется люминесценция. Можно провести и обратное титрование, при этом люминесценция исчезает при добавлении 1 капли 0,1 н. HCl. Одновременно проводят контрольный опыт. Разница при титровании с люцигенином и фенолфталеином составляет 0,03—0,20%. Углеводы, белки и жиры определению не мешают. Применение люцигенина исключает катализатор, индикатор не оказывает буферного действия, процесс обратим. М. П.

21185. О замораживании и хранении пищевых продуктов. Никкиля (Jäädytettyjen elintarvikkeiden valmistuksesta ja varastoinnista. Nikkilä Olavi E.), Maatalous, 1955, **48**, № 4, 85—88 (фин.)

Рассмотрены современные методы охлаждения, замораживания и хранения замороженных продуктов питания. М. Т.

21186. Определение тетраэтилсвинца в пищевых продуктах. Русин Н. М., Рогачевская Л. Г., Информ.-метод. материалы Гос. н.-и. санит. ин-та, 1954, № 5, 5—8

$Pb(C_2H_5)_4$ экстрагируют из пробы 95%-ным C_2H_5OH, отгоняют с водяным паром в 5%-ный спирт. р-р J, где, соединяясь с J, образует PbJ_2. Последний растворяют в 0,5% CH_3COONa и, после добавления

XUM

5%-ного р-ра $K_2Cr_2O_7$, нефелометрируют через 10—15 мин. М. П.

21187. Состав и значение зародышей хлебных злаков. Томас, Андерс (Keimlinge — «Perlen» in der Kleie. Zusammensetzung und Bedeutung der Getreide-Keimlinge. Thomas B., Anders E.), Bäcker und Konditor, 1955, **9**, № 6, 21—23 (нем.)

На многих мукомольных предприятиях ГДР производится отделение зародышей ржи и пшеницы при их помоле для дальнейшего использования в качестве ценного пищевого продукта. Однако качество их, как показали исследования, в ряде случаев ниже предъявляемых требований. Кол-во оболочек зерна вместо допускаемых 10% доходит до 25—50%. Указываются способы получения зародышей с меньшим процентом отрубей. Срок хранения их — 5—10 дней может быть удлинен при предварительной обработке паром при 100—110° в течение 1—2 мин. и последующей сушке при 80—100°, а также другими способами. Приводится таблица хим. состава зародышей ржи, пшеницы и кукурузы. Б. З.

21188. Сушка риса в бункерах. Моррисон, Дейвис, Соренсон (Bin drying of rice — A progress report. Morrison S. R., Davis W. C., Sorenson J. W.), Amer. Miller and Processor, 1953, **81**, № 9, 34, 36—38 (англ.)

Рекомендуется сушка риса в бункерах, снабженных устройством для продувания воздуха. Спец. устройство осуществляет непрерывную регистрацию т-ры и относительной влажности воздуха. Для сушки риса, содержащего 20% влаги, при толщине слоя 3 *м* достаточно продувания воздуха со скоростью 0,19 *м³/мин/гл.* Относительная влажность воздуха не должна превышать 75%. Продувание воздуха производится пока влажность риса не понизится до 16%. Г. Н.

21189. Исследования пшениц западных штатов США. Бармор (Research at the western wheat quality laboratory, Pullman, Wahsington. Barmore Mark A.), Trans. Amer. Assoc. Cereal Chemists, 1954, **12**, № 2, 121—127 (англ.)

Обзор работ, проведенных пулмановской лабораторией по изучению мукомольных и хлебопекарных качеств различных сортов пшеницы. Библ. 21 назв. В. Б.

21190. Исследования пшеницы и муки. Мас, Дешрейдер (Recherches entreprises au Laboratoire central dans le Domaine du Blé et de la Farine pendant la periode allant de 1946 à 1953. Maes E., Deschreider A. R.), Rev. Ferment. et inds aliment., 1954, **9**, № 3, 120—126 (франц.)

Обзор н.-и. работ, проведенных в Центральной брюссельской лаборатории, за период 1946—1953 гг. Библ. 62 назв. А. У.

21191. Определение степени повреждения зерна и муки проросłостью. Достал (Die Bestimmung der Auswuchsschädigung im Brotgetreide und Mehl. Dostal L.), Brot und Gebäck, 1955, **9**, № 6, 109—110 (нем.)

При прорастании зерна основным фактором, ухудшающим его хлебопекарную способность, является α-амилаза, переводящая крахмал не в мальтозу, а в декстрины. На этом основано определение иодной пробой степени повреждения зерна и муки проросłостью. Применявшийся до сих пор метод требовал от 10 до 20 час. Описан модифицированный метод, требующий от 10 до 60 мин. Г. К.

21192. Реакция потемнения зародыша в поврежденной пшенице. Мак-Доналд, Милнер (The browning reaction in wheat germ in relation to «sick» wheat. McDonald C. E., Milner Max), Cereal Chem., 1954, **31**, № 4, 279—295 (англ.)

Исследовалось влияние влажности, т-ры и плесеней на потемнение зародышей, сопутствующее порче пшеницы. Причиной потемнения зародышей при порче пшеницы является образование продуктов взаимодействия сахаров с белками, которому способствует повышение т-ры и влажности, вызываемое дыханием плесеней. В. Б.

21193. Дезинсекция мукомольной мельницы бромистым метилом. Хилл, Бордер (The fumigation of a flour mill with methyl bromide. Hill Edward G., Border Brian S. J.), Milling World Wide, 1953, **121**, № 17, 488, 490, 492, 494—495 (англ.)

Изложены результаты опытов по дезинсекции CH_3Br помещений мельницы и образцов муки. Опыты не дали четких результатов. Хлеб, разрезанный непосредственно после выпечки, имел слабый, быстро исчезающий запах Br. Хим. анализ хлеба не показал существенного уменьшения кол-ва Br в процессе выпечки. Г. К.

21194. Определение количества частиц насекомых в кукурузе. Раймонд, Спиккет, Уорд (The estimation of insect fragments in maize. Raymond W. D., Spickett R. G. W., Ward J. N.), Colon Plant and Animal Prod., **4**, № 4, 334—348 (англ.)

Подробное описание нового метода определения кол-ва частиц насекомых в кукурузной муке простого помола. Приведены многочисленные цифровые данные, показывающие преимущества нового метода. Г. К.

21195. Повышение кислотности пшеничной муки с нормальной влажностью при ее хранении. Лаустсен (The development of high acidity in wheat flours upon storage at normal moisture contents. Laustsen Frode), Trans. Amer. Assoc. Cereal Chemists, 1954, **12**, № 3, 280—285 (англ.)

В Дании наблюдались случаи повышения кислотности муки с нормальной влажностью при хранении ее в нормальных температурных условиях. Образцы муки весом 1—2,5 *кг*, хранившиеся в бумажных мешках в течение 9 месяцев при влажности ~14,5% и т-ре ~20°, имели высокую кислотность. Часть образцов содержала примесь 0,5% $CaCO_3$. Для определения состава к-т использовался образец муки с влажностью 14,2% и pH 4,4, имеющий посторонний (яблочный) запах. После хранения в открытом мешке в течение 2 месяцев влажность его снизилась до 10%, pH до 4,1. Мука приобрела запах мыла. Титруемая кислотность водн. суспензии муки (1 + 1) = 10—14/*мл* 0,1 н. NaOH на 10 *г* муки. В водн. вытяжке из муки определялись кол-во водорастворимых фосфатов, α-кислоты, pH. Качеств. р-ция с гваяколом и кодеином показала наличие молочной к-ты. В эфирной вытяжке определялось кол-во свободных жирных к-т. Мука содержала 1—1,1% жира, ~65% которого представляли свободные жирные к-ты; 0,07% водорастворимых фосфатов, 0,65% α-кислот (предполагается молочная к-та) и небольшое кол-во летучих к-т. Приводятся кривые кислотности нормальной муки с добавками и без добавок $CaCO_3$; муки с повышенной кислотностью; муки нормальной с добавками 0,4% молочной к-ты, 0,25% фосфорной к-ты, лактата кальция. Опыты показали, что причиной ненормально низких значений pH муки является наличие молочной к-ты. В. Б.

21196. Быстрое и точное определение влажности сельскохозяйственных продуктов. Гецци (La determinazione pratica, rapida e precisa del contenuto di acqua (umidità) della maggior parte dei prodotti di interesse merceologico e del terreno agrario. Ghezzi Giovanni), Tabacco, 1955, **59**, № 667—668, 39—121 (итал.)

Рассмотрены существующие методы определения влажности в разных с.-х. продуктах. Описываются два прибора итальянской фирмы «Officine Galileo»,

XUM

основанные на высушивании исследуемого в-ва ИК-лучами и позволяющие определять влажность в самых разнообразных продуктах с точностью 0,1—0,2% в течение 10—30 мин. Метод особенно рекомендуется для табака. Б. А.

21197. **Упрощенный способ приготовления хлеба. Фукс** (Vereinfachte Brotherstellung. Fuchs K.), Bäcker und Konditor, 1955, 9, № 5, 8—9 (нем.)

Предложен следующий способ ведения ржаного теста. Из 13,5 *кг* спелого кваса и 13,5 *кг* муки натирают коржик и оставляют его на 7 час.; затем размешивают коржик в 27 *л* воды и оставляют на 3 часа, после чего, добавляя 46,5 *кг* муки и 21 *л* воды, замешивают квас при 30° и после брожения через 3 часа отбирают 13,5 *кг* спелого кваса для натирки коржика, а к остальному квасу добавляют 40 *кг* муки и 15 *л* воды и замешивают тесто при 30°. Г. К.

21198. **Упрощенный способ ведения кислого теста. Гротелюшен** (Über eine abgekürzte Sauerführung. Grotelüschen K.), Bäcker und Konditor, 1955, 9, № 5, 10 (нем.)

Проверен предложенный Фуксом упрощенный способ ведения ржаного теста (см. предыдущий реф.) и установлены его преимущества по сравнению с приготовлением кваса на спелом тесте и возможность сохранения коржика в течение нескольких дней. Качество полученного хлеба оценено в 26 баллов по 30 балловой оценке. Г. К.

21199. **Новые достижения в технике хлебопечения. Шульц** (Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Bäckereitechnik. Schulz A.), Bäcker und Konditor, 1955, 9, № 5, 3—6 (нем.)

Изложен приобретенный за последние годы опыт по улучшению хлебопекарной способности муки, технологии тестоведения, применению быстроходных тестомесилок и способов непрерывного замеса и брожения теста, конструкции и способам обогревания хлебопекарных печей и применению холода при тестоведении и хранении хлеба. Г. К.

21200. **О количественном определении общего содержания жиров и молочного жира в молочных хлебо-булочных изделиях. Гофман** (Grundsätzliches zu der Bestimmung von Gesamtfett und Milchfett in fettarmen Backwaren (z. B. Milchbrötchen, Milchteebrot etc). Hoffmann E.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, 51, № 6, 158—161 (нем.)

Для получения более достоверных результатов при определении содержания жиров в молочных хлебо-булочных изделиях предлагается брать 100 *г* этих изделий, применять 1,5—2,0%-ную HCl (вместо конц. р-ра) и сократить продолжительность экстракции эфиром до 2,5 час. Больше внимания нужно уделять показателю преломления по рефрактометру. 53-е деление шкалы и больше свидетельствует о фальсификации молочных булочных изделий с малым содержанием жиров. Б. З.

21201. **Оценка современных химических разрыхлителей. Баракман** (The current status of chemical leaveners. Barackman R. A.), Baker's Digest, 1954, 28, № 4, 23—26 (англ.)

Дан перечень хим. разрыхлителей, применявшихся с 1830 до 1937 г. На основании проведенных исследований установлено, что кроме наличия в выпеченных изделиях посторонних остаточных в-в, влияющих на их вкус, хим. разрыхлители должны оцениваться по соотношению кол-ва CO_2, получаемого во время замеса теста и формования изделий и в процессе выпечки. Изучена динамика выделения CO_2 различными разрыхлителями в разных видах теста и приведены соответствующие кривые, показывающие, что в период замеса выделяется от 20—30% до 60% всего CO_2, входящего в состав разрыхлителя. Точно определить динамику выделения CO_2 в процессе выпечки не удалось. Указаны разрыхлители, дающие наилучшие результаты в зависимости от рода изделий и характера произ-ва. Г. К.

21202. **Современные достижения в изучении черствения хлеба. Мак-Мастерс, Бэрд** (Recent progress in studies of bread staling. MacMasters M. M., Baird P. D.), Bakers Digest, 1954, 28, № 5, 32—35, 43 (англ.)

Обзор работ о причинах черствения хлеба. Библ. 54 назв. Г. К

21203. **Реакция потемнения. Зентнер** (The browning reaction. Zentner H.), Australas. Baker and Millers' J., 1954, 57, № 636, 19, 21, 23 (англ.)

Рассмотрены р-ции, вызывающие потемнение пищевых продуктов, в частности, образование меланоидина в процессе хлебопечения и влияние его на качество и питательную ценность хлеба. В. Б.

21204. **Значение водопоглотительной способности муки и времени замеса для определения ее хлебопекарных свойств. Уайнери** (Absorption and mixing in relation to flour testing and flour specifications. Whinery John S.), Trans. Amer. Assoc. Cereal Chemists, 1953, XI, № 1, 49—67 (англ.)

Обзор. Подробно рассмотрено значение этих показателей для хлебопечения, методы и приборы для их определения. Библ. 33 назв. К. С.

21205. **Влияние кислого тестоведения на качество хлеба. Фукс** (Einfluß der Sauerteigführung auf die Brotqualität. Fuchs K.), Bäcker und Konditor, 1955, 9, № 6, 7—9 (нем.)

Приводятся указания о сокращенном комбинированном тестоведении на закваске и на дрожжах для выработки ржаного и ржано-пшеничного хлеба нормального качества. Дается пример рецептуры и температурного режима такого тестоведения. Б. З.

21206. **Изучение кислого теста из муки проросшего зерна. Леммерцаль** (Beobachtungen an Sauerteigen aus Auswuchsmehl. Lemmerzahl J.), Brot und Gebäck, 1955, 9, № 3, 41—44 (нем.)

Проверено пять способов приготовления кислого теста из муки проросшего зерна. Предложено обеспечивать возможно быстрое нарастание кислотности уже в квасах, чтобы скорее парализовать действие ферментов проросшего зерна, расщепляющих крахмал. Это достигается уменьшением сроков тестоведения, повышением т-ры, и уменьшением подъема теста и добавлением препаратов, повышающих кислотность теста. Приведены подробные схемы проверенных способов тестоведения, цифровые данные и кривые нарастания кислотности теста. Г. К.

21207. **Коллоидная характеристика процесса выпечки ржаного хлеба. Кульман А. Г., Бранопольская Р. А.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та хлебопекарной пром-сти, 1953, № 5, 46—51

Изменения свойств колл. системы ржаного теста при выпечке хлеба связаны с повышением суммарной гидрофильности коллоидов мякиша сравнительно с тестом, которая возрастает одновременно за счет адсорбционных и осмотич. процессов, о чем свидетельствуют увеличение способности связывать воду, повышение пептизации коллоидов и возрастание набухаемости их в воде. Пенообразующая способность водн. экстрактов понижается по мере пропекания хлеба; однако, золи, полученные из хлеба контактной выпечки, независимо от степени его пропеченности, характеризуются достаточно высокой пенообразующей способностью и значительной стойкостью пены. Липкость мякиша снижается по мере пропекания хлеба, в связи с чем этот показатель предложен для оценки готовности хлеба. Ориентировочно липкость мякиша доброкачественного ржаного хлеба не должна превышать 15—16 $г/см^2$. В. Б.

21208. **Сравнительная ценность различных сахаров для хлебопечения. Бон** (A review of the comparative value of sugars for bread. Bohn R. T.), Baker's Digest, 1954, 28, № 6, 31—34 (англ.)

Обзор. Библ. 20 назв. В. Б.

21209. **Проблемы бессолевого хлеба. Мас, Боддерт, Дешрейдер** (Les problèmes du pain sans sel. Maes E., Boddaert P., Deschreider R.), Bull. École meunerie belge, 1954, 16, № 3, 59—67 (франц.)

Приводятся данные по составу бессолевого хлеба и результаты изысканий по улучшению его вкуса; рекомендуются новая рецептура для хлеба и процесс его изготовления. Т. Ф.

21210. **О содержании яиц в яичных сухарях. Менгер** (Zur Frage des Eigehaltes von Eierzwieback. Menger A.), Brot und Gebäck, 1955, 9, № 5, 88—89 (нем.)

Приведены данные о содержании яиц в торговых сортах сдобных сухарей и предложено установить норму в 2—3 яйца на 1 *кг* муки для сухарей, выпускаемых под названием яичных. Г. К.

21211. **Испытание муки для установления допустимого времени брожения теста. Халлетт** (Fermentation tolerance of flours: a test. Hallett James P.), Australas. Baker and Millers' J., 1953, 56, № 675, 26, 29—30 (англ.)

Дается характеристика белков клейковины, определяющих силу муки и влияющих на качество хлеба. Для определения оптимального времени брожения замешивают 3175 *г* муки, 113 *г* дрожжей, 57 *г* соли и 1701 *г* воды при 24°. От хорошо промешанного теста через каждые 0,5 часа отвешивают ~450 *г*; получают 12 ч. теста с временем брожения от 0,5 до 6 час., которые выдерживают в формах по 50 мин. и выпекают. По лучшему хлебцу устанавливается необходимое время брожения для данной муки. Описывается влияние на качество хлеба кол-ва растворимого белка, сахаров, минер. солей, состояния крахмала муки, изменяющихся в процессе брожения под воздействием ферментов муки и дрожжей. Отмечается значение мальтозного числа для муки из проросшего зерна. Для муки с повышенной ферментативной активностью рекомендуется добавка в тесто кислого фосфорно-кислого кальция (6,24 *г* на 1 *л* воды). Кратко излагается получение муки из зародышей и улучшение ее добавкой ржаной муки, придающей ей особый аромат; приводятся улучшители, применяемые на мельницах. В. Б.

21212. **Консервирование хлеба. Томас** (Brotkonservierung. Thomas), Bäcker und Konditor, 1954, 8, № 12, 6—7 (нем.)

Кратко изложены предложенные Пельсхенке способы предохранения хлеба от порчи, в частности, способы упаковки и стерилизации. Г. К.

21213. **Сопоставление чисел масляной кислоты, установленных в последнее время. Гофман** (Zusammenstellung von in neuerer Zeit festgestellten Buttersäurezahlen. Hoffmann E.), Dtsch. Lebensmitt.— Rundschau, 1954, 50, № 12, 313—314 (нем.)

При нормализации питательной ценности хлебопекарных изделий было выяснено, что установленная Гросфельдом величина числа масляной к-ты (ЧМК) молочного жира, равная 20, является заниженной, по сравнению с числами, определенными в течение последних лет. Найдено, что ЧМК немецкого заводского масла колеблется в пределах от 19,5 до 26, крестьянского — от 24,4 до 27,0, масла голландского, датского и некоторых других стран — от 18,3 до 26, а в среднем, по-видимому, приближается к 22. Поскольку по ЧМК можно судить о содержании в булочных изделиях молочного жира при одновременном наличии в них других жиров, рекомендуется уточнить среднюю величину ЧМК путем проведения массовых анализов. А. Г.

21214. **Тригонеллин и никотиновая кислота в кофе, чае и какао. Адамо** (Trigonellina e acido nicotinico nel caffè, tè e cacao. Adamo Giuseppe), Ann. chimica, 1955, 45, № 45, 274—278 (итал.)

Определено содержание тригонеллина (I) и никотиновой к-ты (II) в кофе, чае и какао. Тонкоразмолотые кофе, сырое или обжаренное (2 *г*), чай (10 *г*), обезжиренное какао, сырое или обжаренное (10 *г*), экстрагируют 100 *мл* 50%-ного этанола. Фильтрат экстракта упаривают досуха, сушат при 115—120°, растворяют в абс. этаноле, фильтрат упаривают досуха и растворяют в воде. I и II разделяют с помощью анионита: 50 *мл* водн. р-ра экстракта смешивают с 50 *мл* амберлита JR—410 и определяют в фильтрате I по Роггену (Rec. Trav. Chim., 1942, 61, 209) Амберлит, адсорбировавший II, отмывают 50 *мл* 1 н. NaOH, нейтрализуют 1 н. H_2SO_4, разбавляют водой до 250 *мл* и определяют II по Кёнигу (J. Prakt. Chem., 1904, 69, 105). В сыром кофе найдено (в %): I 1,14—1,26, II—<0,001, в обжаренном: I 0,19—0,25, II 0,038—0,051; в чае: I 0,013—0,015; сыром какао: I 0,14, II—<0,001; в обжаренном какао: I 0,028—0,032; II 0,0025—0,0029. Прямое определение I и II, без предварительного разделения амберлитом, дало меньшее содержание I и II. К. Г.

21215. **Влияние опрыскивания тыквенных растений гидразидом малеиновой кислоты на химический состав плодов. Холмс, Спелман, Уэтерби** (Composition of butternut squashes from vines treated with maleic hydrazide. Holmes Arthur D., Spelman Albert F., Wetherbee Robert T.), Food Res. (Chicago), 1954, 19, № 3, 293—297 (англ.)

Для замедления дозревания плодов во время хранения и удлинения сроков последнего тыквенные растения за 10—20 дней до сбора были подвергнуты опрыскиванию 0,05- и 0,25%-ными р-рами гидразида малеиновой к-ты. Результаты анализов, проведенных непосредственно после сбора и после 95-суточного хранения, показали отсутствие существенного влияния обработки растений химикатом на содержание воды, белков и общего кол-ва сахара. Переход крахмала в сахар и затем в CO_2 и H_2O протекал медленнее. Содержание белков, общего кол-ва сахаров и каротина (по сухому весу) в период зимнего хранения повысилось; содержание крахмала значит. снизилось. М. Р.

21216. **Химический состав томатного сока. Бенк** (Zusammensetzung von Tomatensaft. Benk E.), Flüssiges Obst, 1955, 22, № 4, 14—15 (нем.)

Приводится хим. состав томатного сока болгарского, немецкого, итальянского и голландского произ-в, а также 10 образцов торговых сортов томатного сока. Хим. состав (в %) колеблется в пределах: растворимые в-ва 4,25—8,00; нерастворимые в-ва 0,37—1,09; инвертный сахар 2,05—4,45; сахароза 0; кислотность (на лимонную к-ту) 0,28—0,52; минер. в-ва 0,40—1,17; поваренная соль 0,02—0,58; содержание витамина С от 5,3 до 21,1 *мг%*; формольное число (1 *мл* 0,1 н. р-ра щелочи на 10 *г*) 1,8—3,4. Формольное число указывает главным образом на содержание в томатном соке глутаминовой к-ты, 0,0147 *г* которой соответствует 1 *мл* 0,1 н. р-ра щелочи. В. Г.

21217. **Контроль качества консервов по содержанию в них аскорбиновой кислоты. Грау, Валенсьяно** (El contenido en acido ascorbico como control de elaboración de conservas. Grau Carlos A., Valenciano Ovidio A.), Industria y química, 1954, 16, № 3, 149—151 (исп.)

Определение аскорбиновой к-ты в консервированных овощах (горохе, фасоли, спарже, кукурузе) и плодах (персиках, ананасах) иодометрич. способом и 2,6-

29*

XUM

дихлорфенолиндофенолом показало, что по первому способу получаются бо́льшие величины для жидкой части консервов и меньшие для плотной части; по второму способу наблюдалось обратное: отношение величин, полученных по обоим способам, постоянно. К. Г.

21218. **Приготовление несодержащих сахара прохладительных напитков. Сандри** (Making good sugar-free drinks. Sandri Robert M.), Food Engng, 1953, 25, № 5, 79, 196 (англ.)

При приготовлении прохладительных напитков без сахара последний заменяется в десятки раз меньшим кол-вом искусств. сладкого в-ва — «Calcium cyclamate». Чтобы такая замена не изменяла консистенции, добавляются сорбит и некоторые питательные в-ва, увеличивающие плотность и вязкость напитка. Часто наблюдаемое пенообразование, а также большая потеря CO_2 вследствие улетучивания при наполнении бутылок были устранены после изготовления нового продукта «Carbo-Lok» в результате увеличения поверхностного натяжения напитка и образования с CO_2 нестойкого соединения. А. К.

21219. **Исследование водопоглотительной способности свинины. Яницкий, Вальчак** (Badania nad wodochłonnością mięsa wieprzowego. Janicki M. A., Walczak Z.), Med. weteryn., 1955, 11, № 4, 239—242 (польск.)

Рассмотрено влияние на водопоглотительную способность (ВС) свинины разных предубойных и послеубойных факторов. Исследованы ВС свинины в зависимости от времени года; ВС отдельных частей свиной туши; влияние хранения на ВС. Л. Ш.

21220. **Расчеты влажности и выходов колбасы. Васильев Н.**, Мясная индустрия СССР, 1953, № 6, 27—30

Выведены ф-лы, дающие возможность рассчитать, сколько необходимо добавить влаги к сырью в процессе произ-ва того или иного вида колбасных изделий, чтобы получить продукт желаемой влажности, а также установить потери влаги в процессе произ-ва. В расчетах не приняты во внимание вес и влажность специй и кишечной оболочки, имеющие незначительный уд. вес в наборе сырья. Отмечено, что сухие в-ва в специях, соли и кишечной оболочке составляют по отношению к общим сухим остаткам от 5 до 15%. Л. Ш.

21221. **Гистологическое исследование мясных копченостей. Бем, Плева** (Hodnocení histologického vyšetřování uzenic. Böhm Rudolf, Pleva Vladimir), Veterinářství, 1954, 4, № 9, 271—274 (чеш.; резюме русс., англ.)

Проведено гистологич. исследование 1987 образцов мясных копченостей для установления в них запрещенных примесей. Гистологич. исследованию особенно должны подвергаться продукты, вырабатываемые из внутренностей. В ливерной колбасе в 15,3% случаях была обнаружена кишечная слизистая оболочка. Наличие муки в продуктах можно определить по окраске крахмала р-ром Лугола. Е. Ш.

21222. **Фосфаты как средство для повышения качества колбас и ветчинных изделий. Гжегожевич** (Fosforany jako środek do podniesienia jakości kiełbas i wyrobów wędliniarskich. Grzegorzewicz Józef), Gospod. mięsna, 1954, 6, № 4, 104 (польск).

Добавление фосфатов в кол-ве 0,5 вес. % к мясу перед обработкой его в куттере улучшает структуру фарша при уменьшении добавки воды и ускорении куттерования. Указывается, что на германских з-дах изготовляется ряд фосфорных препаратов под разными названиями (фибризол, плазмаль, кармаль), добавляемых к мясу в такой же пропорции. Л. Ш.

21223. **Санитарная обработка кишок. Казаков А.**, Мясная индустрия СССР, 1953, № 5, 22—23

Описаны проверенные опытным путем способы дезинфекции кишок р-рами хлора (водн. р-р хлорной извести, содержащий 0,1% активного хлора или полученный электролизом 3% р-ра NaCl). Применение обоих способов приводит к резкому снижению кол-ва микробов в кишках. Л. Ш.

21224. **К исследованию и оценке колбас экспертами пищевой инспекции. Шёнберг** (Zur Untersuchung und Beurteilung von Würsten durch die zwissenschaftlichen Sachverstandigen der Lebensmittelüberwachung. Schönberg F.), Lebensmitteltierarzt, 1954, 5, № 9, 97—98 (нем.)

Для обнаружения фальсификации колбас, кроме первоначального грубого обследования, должно быть произведено гистологич. исследование, исследование в УФ-свете и хим. анализ продукта. Для этой цели необходим совместный надзор за колбасными и другими подобными изделиями со стороны ветеринарно-врачебного персонала и сотрудников пищевой инспекции. Л. Ш.

21225. **О возможности повышения выхода и качества колбасных изделий. Хухла** (Możliwości podniesienia wydajności i jakości wyrobów wędliniarskich. Chuchla Stanisław), Gospod. mięsna, 1954, 6, № 1, 17—19 (польск.)

Проведены опыты по варке свиных голов, субпродуктов и по обработке паром свиной печени. В диапазоне т-р 75—95° выход мяса тем выше, чем ниже т-ра, самое высокое по качеству и выходу вареное мясо получается при т-ре 85°. Обработка паром свиной печени дает лучшие результаты при т-ре 60° в течение ~13 мин. Условия варки мяса, предназначенного для колбасных изделий, влияют на выход и качество последних. На каждом котле необходимо иметь приборы для измерения т-ры в течение всего процесса варки. Варку свиных голов и субпродуктов следовало бы проводить при т-ре 80°. Приводится инструкция по проведению технологич. процесса варки мяса и обработки паром печени. Л. Ш.

21226. **Влияние скорости охлаждения на хранение разных продуктов в замороженном и охлажденном виде. Алмаши** (A hütési sebesség hatása különböző termékek hütö-és fagyasztótárolására. Almási Elemér), Élelmezési ipar, 1953, 7, № 8, 245—248 (венг.)

При охлаждении мясных продуктов из-за возникающих градиентов т-ры и влажности обнаруживается миграция воды к поверхности тела, пропорциональная этим градиентам. При испарении воды с поверхности тушек птицы из-за плотности кожи приток воды не уравновешивается, вследствие чего подкожный слой обогащается водой. В дальнейшем, при колебаниях т-ры хранилища, миграция воды внутрь тела свободна, а при миграции к поверхности вода встречает препятствие (кожу), что приводит к еще большему обогащению водой подкожного слоя, вплоть до вымерзания воды этого слоя и образования пятен инея. Быстрое охлаждение птицы и непостоянство т-ры хранилища нежелательны. Этот эффект при хранении других видов мяса не наблюдается. По Тамму потеря веса при охлаждении: $\Delta S = Ki\alpha\,[(e_f - e) - 0{,}24\,(t_f - t)]/0{,}48R_\gamma$, где K — коэфф., R — половина наибольшего измерения тела, i — время охлаждения, α — коэфф. теплопроводности, γ — уд. вес, e — энтальпия, t — т-ра. Индекс f относится к охлаждаемой поверхности. Отсюда видно, что при сокращении i уменьшается ΔS. Однако с ростом скорости потока воздуха w растет и $\alpha = 6{,}45w^{0,78}$, так что минимум ΔS будет при некотором оптимальном w (2 *м/сек* по теории, 2—3 *м/сек* согласно опытным данным). При увеличении охлаждающей поверхности (уменьшение влажности воздуха) ΔS увеличивается.

ХИМ

Главная часть потребляемой установкой энергии расходуется на испарение воды. Стоимость вентиляции значительно ниже стоимости дополнительных потерь веса мяса при медленном охлаждении. Скорость охлаждения на процесс созревания мяса не влияет. Г. Ю.

21227. К вопросу о стерилизации финнозного свиного мяса. Шкутник (Zagadnienie wyjaławiania wągrowatego mięsa wieprzowego. Szkutnik Zygmunt), Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, 1953, (1953/1954), **DD 8**, 17—31 (польск.; резюме русс., англ.)

Проведенным исследованием установлено, что свиная финна (Ф) (*Cysticercus cellulosae*) погибает уже при 4,5%-ной конц-ии р-ра NaCl в мышечной ткани свиного мяса. Однако поскольку проникновение р-ра соли на одну и ту же глубину в мышечную ткань, зависящее от структуры и топографии разных мышц, не одинаково, то обнаружение конц-ии соли выше 4,5% в наиболее глубоких слоях мышц еще не гарантирует отсутствия мест с более низкой конц-ией соли. Поэтому большое значение имеет продолжительность солки мяса, зараженного Ф. Установленный официальной инструкцией срок в 21 день недостаточен, так как после 22-дневной посолки 20%-ным р-ром NaCl было обнаружено наличие еще 17 живых Ф. Только при термич. обработке можно полностью стерилизовать мясо, зараженное Ф. Л. Ш.

21228. Черноморская акула и ее использование. Кабаиванский (Черноморската акула и нейното използуване. Кабаивански Яго), Природа (София), 1954, **3**, № 6, 56—59 (болг.)

Из мяса акулы, по вкусу и другим качествам не уступающего мясу осетровых, можно изготовлять филе и консервы; печень, составляющая 10—15% от веса акулы, содержит до 85% жира, содержащего витамины А и Д в кол-вах, больших чем в тресковом; кожу можно использовать для полировки дерева, для галантерейных и других изделий; из хрящей и плавников получают клей, желатину, рыбную муку; из желудка и других внутренних органов можно получать ферменты (напр., пепсин). З. Б.

21229. Определение порчи рыбы путем иодометрического титрования. Сообщение 1. Трутвин (Bestimmung der Alterung des Fisches mittels jodometrischer Titration. 1. Mitteilung. Truttwin Hans), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1955, **97**, № 4, 275—281 (нем.)

Отмечено, что существующие методы установления начала порчи рыбы сложны, длительны и потому мало применимы. Предлагается новый метод, отличающийся надежностью и простотой выполнения. Он основан на том, что при порче рыбы изменяется способность ее мяса к соединению с иодом, объясняемая образованием в-в с двойными связями в процессе распада белков. Метод заключается в том, что измельченное мясо рыбы, взятое из однородной средней пробы, заливают водой и тщательно перемешивают. Затем титруют при сильном взбалтывании р-ром J в KJ определенной конц-ии до устойчивой в течение 15 мин. сине-фиолетовой окраски в присутствии р-ра крахмала (индикатора). Приводится подробное описание методики определения. Показано, что расход р-рителя при титровании головной части рыбы несколько выше, чем хвостовой; рекомендуется поэтому отбирать среднюю пробу от целиком измельченного мяса рыбы (филе). Установлено, что при потреблении 0,16%-ного р-ра J до 6,0 *мл* рыба является доброкачественной, при потреблении 7,0 *мл* р-ра J качество рыбы вызывает сомнение. Расход р-ра J на тресковое филе, хранившееся 4 суток при 1—2°, таков же, как на филе, хранившееся при —2° в течение 7 суток. При повышении т-ры хранения трескового филе до ~20° резко возрастает поглощение иода. При установлении качества других морских рыб (камбалы и макрели) потребление р-ра J оказалось примерно того же порядка. В. К.

21230. Объективные методы оценки свежести рыбы. Буковская (Niektóre obiektywne metody oceny świeżości ryb. Bukowska H.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 5, 199—200 (польск.; резюме русс., англ.)

Предложен скоростной метод оценки свежести рыбы, основанный на образовании при порче мяса рыбы аминокислот и на цветной р-ции, состоящей в окраске, в присутствии последних, бромтимоловым синим водн. вытяжки из мяса рыбы в зеленый цвет. Полученная окраска сравнивается со стандартными р-рами, содержащими в разных соотношениях бромтимоловый синий и малахитовый зеленый. На все определение, включая операцию получения профильтрованной вытяжки, требуется ~1 часа. Кроме того, для оценки свежести несоленой рыбы была использована так называемая «проба на коагуляцию», которую до сих пор применяли только для оценки соленой рыбы. Она оказалась пригодной и для свежей рыбы, но уступает в точности методу с бромтимоловым синим. Л. Ш.

21231. Печень китов Антарктики как сырье для получения витамина А. Мрочков К. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та мор. рыб. х-ва и океаногр., 1953, **25**, 91—102

Автор нашел, что печень самца кашалота, синего кита и самца финвала представляет наибольший интерес как сырье для получения витамина А. Содержание последнего в жире свежей печени не изменяется в течение нескольких суток, а в консервированной (посол) падает на 25% за 3,5—4,5 месяца. В. В.

21232. Сепарация сливок. Самюэльсон, Бенгтссон, Нильссон, Матссон (Gräddsättning. Samuelsson E., Bengtsson G., Nilsson S., Mattsson N.), Svenska mejeritidn., 1954, **46**, № 13, 163—166, 168—170, 173—176, 179—183 (швед.)

Рассмотрено влияние солей и гидрофильных коллоидов на отделение жира в пастеризованном молоке, лишенном природных агглютининов. Опыты автора подтверждают литературные данные. При пастеризации молока выпадает часть альбумина в виде суспендированного геля, при сжатии которого включенные в нем шарики жира выделяются в виде крупных капель. Прибавление гидрофильного коллоида (аравийской камеди) способствует выпадению денатурированного альбумина и отделению жира. К. Г.

21233. Консистенция зимнего масла. Белетков М. П., Сб. науч. работ (Курганский с.-х. ин-т), 1954, № 2, 199—205

Поставлены опыты с охлаждением пастеризованных сливок медленным способом. Сначала сливки охлаждались до т-ры, при которой начинается кристаллизация глицеридов (16—18°), а затем следовало медленное охлаждение (1—1,5 часа) в сливкосозревательной ванне до 5—7°. Кроме того, были поставлены опыты по промывке масляного зерна водой различной т-ры в одном случае 10—11°, в другом 12—14°. Масло, выработанное из сливок, охлажденных медленным способом, сравнивалось с контрольным, полученным по общепринятой технологии, по физ. свойствам и органолептически. Средняя величина вязкости опытного масла равнялась 3,69 млн. *спуаз*, против 6,47 млн. *спуаз* для контрольного, т. е. вязкость опытного масла по своей величине была близка к вязкости масла, выработанного в летние месяцы. В случае применения промывной воды с повышенной т-рой средняя вязкость масла составляла 2,80 млн. *спуаз*. Опытное масло на 1 *см*^{2} содержало бо́льшее кол-во капель влаги, чем контрольное и в более высокой степени дисперсности. Таким образом, применение медленного охлаждения

сливок в осенне-зимний период приводит к образованию структуры масла, характеризующейся мягкой и нежной консистенцией. Такое масло по органолептич. показателям оценивается на 2,0—3,3 балла выше, чем масло, выработанное по общепринятой технологии. Б. Э.

21234. **Производство быстро созревающего твердого сыра (заквашивание при разбавлении молока водой).** **Лодин** (Tillverkning av snabbmognande hårdost (ystning med vattentillsats till mjölken). Lodin L. O.), Svenska mejeritidn., 1955, 47, № 2, 24—26 (швед.)

В произ-ве быстро созревающих твердых сыров к молоку добавляют 1,5% воды на каждые 0,1% жира, превышающие среднюю годовую величину жирности молока. Для полужирных сыров добавляют 2,5% воды на первые 0,1% жира и по 1,5% воды на каждую следующую 0,1% жирности молока. К датскому сыру Самсö или шведскому Херргорд добавляют 6% воды к молоку и, кроме того, 15—20% воды к сыворотке. При правильной дозировке добавленной воды сыр имеет pH 5,2—5,3. Во избежание кислотности такого сыра следует присаливать его больше нормального. К. Г.

21235. **Распад лимонной кислоты в эмментальском сыре.** **Хиэтаранта, Антила** (Citronsyrans nedbrytning i emmentalerost. Hietaranta Matti, Antila Matti), Svenska mejeritidn., 1954, № 7, 85—87 (швед.)

Содержание лимонной к-ты в эмментальском сыре составляет 0,01—0,112%. Эта к-та разрушается в течение первых 30 дней созревания сыра. К. Г.

21236. **Идентификация искусственных пищевых красителей.** **Седлецкая, Гилевская** (Badania nad identyfikacją sztucznych barwników zywnosciowych. Siedlecka Jadwiga, Gilewska Czesława), Roczn. Państw. zakt. hig., 1953, № 1, 81—98 (польск.; резюме русск., франц.)

Для идентификации анилиновых пищевых красителей вместо метода Рота рекомендуется метод Грина, позволяющий работать с малыми кол-вами их. Приведены таблицы идентификации по методу Грина различных групп красителей и таблицы цветных р-ций. Описан способ концентрирования и очистки красителей с применением хроматографии на бумаге. И. Е.

21237. **Обнаружение красителей в пищевых экстрактах.** **Биффоли** (Ricerca della materia colorante negli estratti alimentari. Biffoli Roberto), Boll. Lab. chim. provinc., 1955, 6, № 1, 23 (итал.)

Предложен спектрофотометрич. метод обнаружения красителей в пищевых экстрактах — сухом бульоне и т. п. Кривая спектра поглощения куркумина имеет максимум при $\lambda = 418$ *мμ*, шафрана при $\lambda = 440$ *мμ*. Фильтровальную бумагу, пропитанную бензольным экстрактом исследуемого материала, смачивают р-ром B_2O_3, подкисленным соляной к-той и сушат при 100°, появление оранжево-красного цвета, переходящего от NH_4OH в зеленый, указывает на присутствие куркумина. К. Г.

21238. **Фотометрический метод определения присутствия яиц в тесте.** **Синигалья** (Metodo fotometrico per la determinazione delle uova nelle paste alimentari. Sinigaglia Amina), Boll. Lab. chim. provinc., 1955, 6, № 2, 47—48 (итал.)

Предложен колориметрич. метод определения содержания яиц в тесте по интенсивности окраски биуретовой р-ции водн. экстракта теста. В течение 2 мин. разминают 10 *г* теста в 100 *мл* воды, отстаивают 1 час., к фильтрату добавляют 1 *мл* 10%-ного $CuSO_4$, 1 *мл* 10%-ного KOH и колориметрируют. К. Г.

21239. **О применении противоокислителей в пищевых продуктах.** **Толленар** (Overwegingen bij het toelaten van anti-oxydanten in voedingsmiddelen. Tollenaar F. D.), Oliën, vetten en zeep, 1954, 38, № 1, 1—7 (голл.)

Применение противоокислителей как природных, так и синтетич. допустимо только в случаях необходимости технологич. порядка (улучшение качества, удлинение срока хранения и т. п.), но при условии, что поступающая в организм человека доза не вызывает вредного влияния на подопытных животных. Можно полагать допустимыми 2- и 3-бутилоксианизол, эфиры галловой к-ты, тетраметил- и тетраэтил-тиурамдисульфиды. Приложена таблица наименований и дозировки противоокислителей, допущенных в разных странах К. Г.

21240. **Химическое консервирование продуктов.** **Гурка** (Die chemische Konservierung von Lebensmitteln. Hurka Wilhelm), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1954, 8, № 3, 63—65 (нем.)

Рассмотрены консерванты, применяемые в пищевой пром-сти. З. С.

21241. **Влияние $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 на изменение свойств свежих и испорченных яиц.** **Чайка, Радоманский** (Wpływ $NaHCO_3$ i Na_2CO_3 na zmianę własności jaj świeżych i zepsutych. Czajka Jan, Radomanski Tadeusz), Roczn. Państw. zakł. hig., 1955, 6, № 1, 33—38 (польск.; резюме рус., англ.)

Для установления фальсификации яичного меланжа и порошка подмешиванием к ним $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 произведены определения pH, щелочности, кол-ва и щелочности золы (З), величины поверхностного натяжения, высоты и устойчивости пены в свежих и испорченных яйцах при добавлении к полученному из них меланжу разных кол-в $NaHCO_3$ и Na_2CO_3, начиная от 0,00 до 2,00%. Выяснено отчетливое изменение кол-ва и щелочности З. Кол-во З в меланже свыше 4% или щелочность З выше 4,5 *мл* н. HCl на 1 *г* З свидетельствует о фальсификации. Границей поверхностного натяжения, отличающей свежие яйца от испорченных, является 70 *дн/см*. В 2%-ном р-ре яиц устойчивость пены испорченных яиц не превышает 15 сек. Л. Ш.

21242 П. **Способы предотвращения тягучей болезни хлеба и хлебных изделий, средства для этого и способ их приготовления.** **Вейт** (Verfahren zur Verhinderung des Fadenziehens von Brot und Gebäck, sowie Mittel hierzu und Verfahren zu ihrer Herstellung. Weith Alois) [Stadlauer Malzfabrik A.-G.]. Австр. пат. 176190, 25.09.53 [Chem. Abstrs, 1953, 47, № 21, 11599 (англ.)]

Тягучая болезнь хлеба, хлебных изделий и др., вызываемая *Baccillus mesentericus*, задерживается добавлением в муку или тесто двойных соединений CH_3COOH и ее солей, напр. $Ca(CH_3COO)_2 \cdot CH_3COOH \cdot 6H_2O$. Соединения NH_4, напр. NH_4Cl, могут быть добавлены к двойному соединению, полученному из CH_3COOH и соединений Ca, напр. CaO или $CaCO_3$ в присутствии солей NH_4 и только такого кол-ва H_2O, чтобы получить вязкую смесь, которую размалывают после высушивания. Г. К.

21243 П. **Формы для выпечки хлеба.** **Далримпл** (Bread baking pans. Dalrymple J. R.). Австрал. пат. 161529, 17.03.55.

Запатентованы формы для выпечки хлеба. Внутренняя поверхность алюминиевая; часть, соприкасающаяся с замешанным тестом, представляет искусственно составленный слой Al_2O_3, покрытый органосилоксановой смолой. В. Б.

21244 П. **Предохранение цитрусовых плодов.** **Гопкинс, Даукс** (Preservation of citrus fruits. Hop-

kins Edwin F., Loucks Kennath W.). Пат. США 2674537, 06.04.54

Состав для обработки цитрусовых плодов для предохранения их от порчи после сбора приготовляют из водн. р-ра щел. фенолята, обладающего фунгицидным действием и гексаметилентетрамина. А. Ф.

21245 П. Способ и аппарат для непрерывной и периодической десульфитации сульфитированных соков или жидкостей. Газань (Procédé et appareil de désulfitation continu et discontinu des jus ou liquides sulfités. Gazagne R.). Франц. пат. 1042588, 02.11.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2558 (нем.)]

Десульфитирующий газ, напр. воздух, N_2 или CO_2, пропускают многократно в спец. аппаратуре замкнутым процессом через десульфитируемую жидкость, причем после каждого продувания газ, содержащий SO_2, пропускают через спец. р-р или твердую насадку, поглощающие SO_2. Очищ. жидкость сохраняет свой аромат; в спиртовых жидкостях потеря спирта предотвращается. Я. К.

21246 П. Напиток без сахара. Бреннер (Sugarless beverage. Brenner George M.). Пат. США 2691591, 12.10.54

Патентуется состав или напиток из водн. р-ра натриевой соли циклогексисульфамата в кол-ве менее 0,8% по весу, растворимого производного целлюлозы, цитрусового пектина и алкилсиликона как пеногасителя в кол-ве ~0,2% к весу всего состава. А. Ф.

21247 П. Способ и аппарат для розлива газированных напитков, сохраняющий высокое содержание углекислоты. Коппинг (Sätt och appart för upprätthållande av hög kolsyrahalt vid utportionering av en kolsyrahaltig vätska. Copping B. G.) [The Coca-Cola Co.]. Швед. пат. 143018, 17.11.53

Способ сохранения высокого содержания CO_2 при розливе газированных напитков, отличающийся тем, что выпуск газированной жидкости производят через узкий и длинный канал, при проходе через который давление спадает до атмосферного так медленно, что в жидкости сохраняется больше CO_2, чем при быстром спуске давления. К. Г.

21248 П. Способ замораживания концентрированного виноградного сока (Procédé de gélification de jus de raisin concentré) [Soc. Méridionale de Concentration]. Франц. пат. 1054531, 11.02.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1187 (франц.)]

Виноградный сок сгущается в вакууме при т-ре не выше 60°, вновь концентрируется, подслащивается и разливается в горшки или в другие сосуды, и охлаждается. Б. З.

21249 П. Мясной продукт и способ разделки мяса. Кондон (Meat product and method of treating meat. Condon Howard M.) [Crand Duchess Steaks, Inc.]. Канад. пат. 491710, 31.03.53

Приводится способ разделки мяса, состоящий из следующих стадий: приготовления блока из большого кол-ва отдельных полос сырого мяса одинаковой длины со сравнительно небольшим поперечным сечением, замораживания блока до твердого во всей толщи мяса состояния, разрезывания блока на поперечные сравнительно тонкие ломти, которые, в свою очередь, раздробляются на тонкие хлопья мяса соответственно поперечному сечению полос; формирования хлопьев в однородную компактную массу желаемой формы и размера. Полученный полуфабрикат может вновь охлаждаться до твердого состояния или направляться непосредственно для кулинарной обработки. А. Я.

21250 П. Пищевой продукт для детей. Говард, Маллер (Infant food. Howard Hartley W., Muller Julius F.) [The Borden Co.]. Пат. США 2659676, 17.11.53

Пищевой продукт для детей отличается тем, что в его состав лактоза входит в бо́льшем кол-ве, чем жиры, а жиры в большем кол-ве, чем белки. В составе жиров должно быть не менее 50% пальмового масла. И Ч жира должно быть выше, чем у коровьего масла, а стойкость его к окислению должна быть больше, чем у последнего. Б. Г.

См. также: 19843, 20143; 6305Бх, 6307Бх, 6388Бх, 6457Бх, 6648Бх, 7117Бх, 7118Бх, 7123Бх, 7128—7130Бх, 7140Бх, 7153—7161Бх, 7165—7167Бх

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

21251. Новое в производстве кожи. Мауте (Wandlungen des Leders. Mauthe G.), Leder, 1955, **6**, № 3, 49—57 (нем.)

Обзор новых методов, применяемых в кожевенном произ-ве. Отмечается тенденция к переходу на выделку жестких кож хром-растительно-синтанного дубления. Дается критич. обзор методов импрегнирования подошвенных кож. Для повышения потоустойчивости стелечной кожи перспективным является применение амфотерных дубителей (содержащих в фенольных ядрах также аминогруппы). Дана подробная характеристика применяемых материалов и методов работы при произве кож типа риндбокс в США. Библ. 8 назв. И. Э.

21252. Заметки о последних достижениях в области химии кожевенного производства. Харви (Notes on recent tannery science. Harvey A.), Leather World, 1955, **47**, № 15, 277—278 (англ.)

Обзор новых работ в области произ-ва кожи: конденсация сульфитцеллюлозных экстрактов с фенолами и крезолами, маскирующее действие глюконата натрия на хромовые дубящие р-ры, влияние различных растительных таннидов на процесс окисления жиров, сродство полифенолов к коллагену и целлюлозе. И. Э.

21253. Величины pH, соответствующие различным процессам обработки кожи. Вылчев (Подходяща стойност на pH в различните процеси при обработката на кожи. Вълчев Б.), Лека промишленост, 1954, № 7, 13—16 (болг.)

Дан обзор различных процессов обработки кожи и рассмотрено влияние pH на эти процессы. Приведены оптимальные величины pH для отдельных процессов (2,4 и 11—11,6 при отмоке, 12 и выше при золении и т. д.); приведена таблица индикаторов с указанием их применения в процессах произ-ва кожи. З. Б.

21254. Влияние золения и обеззолки на аминокислотный состав коллагена шкуры кита-кашалота. Левашова Е. П., Зайдес А. Л., Легкая пром-сть, 1955, № 3, 29—30

Произведено сравнительное исследование аминокислотного состава обезволоженной обезжиренной дермы шкуры кита-кашалота и яловки в сырье и после отмоки, золки и обеззолки. Полученные результаты показывают, что исходная дерма кита-кашалота по аминокислотному составу несколько отличается от исходной дермы яловки. После удаления основной части растворимых белков во время отмоки, золения и обеззоливания различия в аминокислотном составе дермы кита и яловки уменьшаются. Различия в аминокислотном составе исходной дермы кита и яловки и различное изменение в соотношениях между аминокислотными группами в результате золки и обеззолки, обусловливающее выравнивание аминокислотного состава дермы кита и яловки, объясняются неодинаковым содержанием и составом в них растворимых белков. И. Э.

21255. Изменение некоторых показателей при тузлучном консервировании шкур крупного рогатого скота. Мизинова И. М., Чикина В. К.,

Сб. студ. работ Моск. технол. ин-та мясной и молочной пром-сти, 1955, № 3, 59—62

Опыты тузлукования шкур крупного рогатого скота проводились в гашпеле, причем конц-ия поваренной соли в тузлуке поддерживалась в пределах 24—26% путем периодич. добавления в тузлук сухой соли; каждый тузлук использовался для 5 партий шкур. Установлено, что в течение процесса тузлукования почти равномерно идет накопление азотсодержащих в-в и микроорганизмов в рассоле. Основное кол-во соли поглощается шкурой уже через 8 час., что указывает на возможность сокращения длительности тузлукования с 15—20 час. до 8 час. И. Э.

21256. Гистологическая характеристика шейной части говяжьих шкур при тузлучном и сухом способах посола. Аминова Г. Г., Сб. студ. работ Моск. технол. ин-та мясной и молочной пром-сти, 1955, № 3, 62—69

Описываются опыты сравнительного изучения гистологич. структуры шкур, консервированных методами тузлукования и сухого посола. Подтверждаются преимущества тузлучного способа консервирования шкур. Показана целесообразность использования гистологич. метода для изучения и контроля процесса консервирования шкур и установления возможности сокращения сроков консервирования без ухудшения качества. И. Э.

21257. Рыбкование свиных кож. Овечкис Е. С., Град Н. Е., Фиш Б. И., Легкая пром-сть, 1955, № 3, 41—43

На основе проведенных опытов показано, что свиные шкуры весом (в парном состоянии) более 7 *кг* целесообразно перерабатывать на кожи для низа обуви. Рекомендуется следующий метод выделки и использования указанных кож. После хромирования производят рыбкование. Полы отделяют по линии, отстоящей на 5—7 *см* в сторону хребта от линии, соединяющей вершины впадин передних и задних лап. Дубление и отделку «рыбок» и пол производят раздельно. Полы после отделения дополнительно хромируют. Жирование пол исключается. «Рыбки» можно использовать для изготовления подошв обуви клеевого метода крепления и рантовых стелек. Полы могут быть использованы для изготовления термоустойчивых стелек, а также стелек для клеевой обуви. Соотношение веса «рыбок» и пол ~60 : 40. И. Э.

21258. Ускоренный метод дубления подошвенных кож. Бенскин, Чешир (A rapid sole leather tannage. Benskin G. E., Cheshire A.), J. Soc. Leather Trades Chemists, 1954, **38**, № 10, 329—347 (англ.)

Описываются результаты опытов по разработке ускоренного метода растительного дубления подошвенных чепраков. Было изучено влияние процесса обеззоливания, кислотности соков, т-ры, продолжительности, конц-ии солей, вида дубильного материала. Произведены хим. и физ.-мех. испытания выдубленных кож, а также опытная носка обуви с опытными подошвами. Изложены соображения о механизме дубления по разработанному методу. Обеззоливание голья производится до достижения изоэлектрич. точки. Обеззоленное голье завешивают в чаны с дубильным р-ром плотностью в начале дубления 185° Вк; к концу дубления плотность сока достигает 155° Вк, pH в начале дубления 2,85, равновесие устанавливается при pH 3,0; т-ра 35—40°. В первые 24 часа, чтобы шкуры были погружены в жидкость, к ним подвешивают груз. Тяжелые шкуры прокрашиваются в течение одной недели и достигают максимума веса через две недели. И. Э.

21259. Получение белой кожи из свиного сырья методом формальдегидного дубления. Егоркин Н. П., Мамедов М. А., Легкая пром-сть, 1955, № 1, 19

По разработанной авторами методике (РЖХим, 1954, 44133) получается белая кожа, давшая при испытании на обувной ф-ке удовлетворительные результаты. Однако кожа отличается жесткостью в огузочной части. В результате дополнительных опытов выработана уточненная временная методика формальдегидного дубления, при применении которой указанный недостаток устраняется. В статье приводится подробное описание выделки белой кожи, начиная с обработки голья после мягчения и кончая отделочными операциями. И. Э.

21260. Влияние температуры хромового дубления на скорость связывания хрома по слоям дермы и ее усадку. Шкаранда И. Т., Рошонцы Н., Легкая пром-сть, 1955, № 5, 34—35

Работа велась в направлении изучения следующих вопросов: 1) длительности дубления в зависимости от конц-ии основных хромовых солей и т-ры дубящей ванны; 2) распределения связанного хрома по слоям кожи; 3) изменения усадки кожи в процессе дубления. Дубление проводили при 20, 30 и 40° при конц-иях Cr_2O_3 в каждом случае 10, 15, 20, 30 *г/л*. Установлено, что процесс дубления можно безопасно вести при т-рах до 40°. Для всех исследованных конц-ий хромовых солей сокращение длительности дубления составляет в среднем 20—40% времени. Соединения хрома в толще кожи распределяются более равномерно при более высоких т-рах дубящей ванны. Применение повышенных т-р дубильной ванны в течение всего процесса дубления не приводит к усадке кожи, а наоборот, наблюдается некоторый прирост площади (3,2—9,6% при 30—40°). С. Б.

21261. Изучение растворов хромовых солей, содержащих глюконат натрия. Шамбар, Мартен (Etude des liqueurs de chrome additionnées de gluconate de sodium. Chambard P., Martin D.), Bull. Assoc. franc. chimistes inds cuir, 1955, **17**, № 1—2, 16—27 (франц.)

Изучалось маскирующее действие формиата и глюконата натрия (I), а также двойной виннокаменной соли натрия и калия по отношению к основным хромовым солям. Маскирующее действие оценивалось по изменению pH р-ров во времени, определением истинной и кажущейся основности, по числу помутнения, по кривым колориметрирования и по эффекту дубления. Установлено, что I обладает очень сильным маскирующим действием. При испытании колориметрич. методом показано, что 0,5 моля I на 1 моль Cr_2O_3 вызывает изменения свойств р-ров хромовых солей, аналогичные действию 4 молей формиата натрия на 1 моль Cr_2O_3. Полученные результаты подтвердились также опытами дубления. При применении I определение комплексообразования по отклонению истинной основности от кажущейся не дает хороших результатов. Воспроизводимые результаты получаются при применении метода фотоколориметрии. И. Э.

21262. Приготовление хромовых дубильных растворов. Наврот (Unormowanie przyrzadzania brzeczek chromowych. Nawrot Jan), Przegl. skórzany, 1954, **9**, № 12, 272—274 (польск.)

Приведены примеры расчетов и практич. указания по приготовлению р-ров для хромового дубления кож. К. З.

21263. Устойчивость окраски кож. Расселл, Маллен (The fastness of dyestuffs on leather. Russell F. P., Mullen T. C.), J. Soc. Leather Trades Chemists, 1955, **39**, № 3, 70—80 (англ.)

Изучалось влияние метода дубления, выравнивателей, катионактивных в-в и характера красителя на устойчивость окраски кожи к действию света и мытья.

XUM

Сделан вывод, что ввиду большого кол-ва факторов нельзя установить каких-либо закономерностей. Каждый случай должен быть изучен самостоятельно. Однако установлено, что прочность окраски зависит не только от качества красителя, но и от характера дубления. И. Э.

21264. **Крашение и отделка кожи. Вудрофф** (Leather dressing, dyeing and finishing. Woodroffe D.), Rev. techn. inds, cuir, 1954, **46**, № 12, 263—266 (франц.)

Обзор материалов, применяемых при покрывном крашении кож нитроцеллюлозными лаками и красками (р-рители, разбавители, пластификаторы). Приведено несколько рецептов нитроцеллюлозных лаков для кожи. И. Э.

21265. **Сушка кож внаклейку на стекле. Глузман Г. М.,** Легкая пром-сть, 1955, № 1, 40—42

На основе опыта з-да Москожкомбината описываются преимущества сушки верхних хромовых кож, наклеенных на стекло при помощи клея из льняного семени или из казеина и сульфированной ворвани. Рекомендуется грунтовать кожи до наклейки на стекло кислой акриловой эмульсией. И. Э.

21266. **Потопроницаемость и другие характерные свойства кожи. Виккерс, О'Флэрти** (Transpiration and other inherent properties of leather. Vickers Robert A., O'Flaherty Fred), Leather Manufact., 1955, **66**, № 1, 16—21 (англ.)

Обзор, посвященный гигиенич. свойствам различных видов кожи, в частности, способности кожи выводить пот на поверхность, где он испаряется. Библ. 11 назв. И. Э.

21267. **Проникновение растворов высокополимеров в резину и кожу. Блох Г. А., Калика С. Б., Лаевская Г. И., Резниченко Е. Я., Ципенюк Э. В.,** Легкая пром-сть, 1955, № 4, 40—42

Изучалось проникновение 14%-ного гуттаперчевого и 20%-ного каучукового клея, содержавших S^{35}, в мягкую хромовую, жесткую краснодубную кожу и в подошвенную резину. При предварительной механич. обработке поверхности склеиваемых материалов, а также при нагревании склеиваемых образцов перед прессованием клеи проникают глубже. В среднем испытанные клеи в условиях опыта проникали в резину на глубину 2,40—2,45 *мм*, а в кожу на 1,4—1,5 *мм*. При применении для склеивания вместо р-ров клеевых пленок глубина проникновения резко уменьшается. И. Э.

21268. **Рациональный режим сушки шкурок лисицы. Френкель Е. Б., Хмельницкая Е. Г., Латышева Р. В.,** Науч.-исслед. тр. н.-и. ин-та меховой пром-сти, 1954, № 5, 40—60

В циркуляционной сушильной установке лабор. типа изучался режим сушки шкурок лисицы. Установлено, что процесс испарения влаги из шкурок лисицы протекает по законам испарения влаги из твердых материалов. Волос менее гигроскопичен, чем кожевая ткань. Рекомендуется следующий режим сушки для механизированных сушил непрерывного действия с цепными транспортерами: т-ра 40°, относительная влажность 40%, скорость движения воздуха 1 *м/сек* при завешивании шкурок волосом внутрь с последующим переворачиванием их волосом наружу. При соблюдении этого режима продолжительность сушки сокращается с 24 час. до 6 час. И. Э.

21269. **Использование отходов крашения — растворов хромовых солей. Чжан Си-линь, Гао Ци-цзинь** (鉻鹽廢液的利用．張西林，高其進), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1954, 9, № 10, 456, 459 (кит.)

В красильном произ-ве и в некоторых других в качестве окислителей применяют бихроматы калия и натрия. Отработанные их р-ры идут в отход. Опыты по использованию этих р-ров в кожевенном произ-ве дали положительные результаты, что указывает пути уменьшения расхода хромовых солей, а также снижения себестоимости продукции. К. Ч.

21270. **Содержание кислоты и соли в пяти основных видах индийских растительных дубильных материалах. Барат** (Acid/salt content of five principal Indian vegetable tan materials. Barat S. K.), Current Sci., 1955, **24**, № 2, 51—52 (англ.)

Исследовалось содержание к-т и солей в дубильных материалах бабул (*Acacia arabica*), горан (*Ceriops roxburghiana*), сонали (*Cassia fistula*), аварам (*Cassia auriculata*) и миробалан (*Terminalia chebula*). Показано, что исследованные р-ры содержат главным образом соли слабых к-т, поэтому они в большей или меньшей степени буфированы. В среднем pH к-т в этих р-рах равен 4. Из примененных методов определения солей слабых к-т наиболее точными оказались: определение щелочности золы и титрование до pH 2. Первый метод непригоден в присутствии больших кол-в хлоридов и фосфатов. И. Э.

21271. **Использование отходов галалита для производства клея. Билык Я. Г., Лотоцкий Е. И.,** Научн. зап. Львовск. торгово-эконом. ин-та, 1954, № 1, 216—219

Для использования отходов галалита необходимо раздубить его и регенерировать исходный казеин. Регенерированный казеин снова может быть использован для прессования пластин галалита или для произ-ва клея. Раздубливание заключается в обработке галалитовых отходов в-вом, более энергично реагирующим с формальдегидом, чем белковые в-ва. Предложена последовательная обработка сначала р-ром аммиака при нагревании в автоклаве, затем 5 н. р-ром едкого натра в железном котле. Полученную массу фильтруют через льняное полотно, добавляют перекись натрия и выпаривают до $^1/_3$ первоначального объема. В конце выпаривания к клею прибавляют пластификатор. Полученный клей может применяться для склеивания картона, кожи, фанеры и т. д. Р. К.

21272. **Влияние термической обработки на физико-механические свойства волокна из желатины. Юдин А. В., Чуприна Г. Н., Печень В. П.,** Сб. тр. Киевск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1954, № 6, 12—20

Изучалось влияние термич. обработки на смачиваемость поверхности и на изменение характера деформаций при растяжении желатины в виде волокон необработанных (выдерживались в р-ре $(NH_4)_2SO_4$) и обработанных основными солями хрома, а также последними с дополнительной обработкой веланом и меламиноформальдегидной смолой. Волокна выдерживались 5 суток над конц. р-ром H_2SO_4, затем в течение 15 мин., 2 и 8 час. в сушильном шкафу при 135 и 170°. Обработка при 135° не снижает прочности необработанных волокон, но заметно снижает прочность хромированных. При 170° прочность необработанных и хромированных волокон уменьшается, причем падение прочности у последних больше. Удлинение падает для необработанных волокон и повышается для хромированных. Термич. обработка при 170° не влияет на степень смачиваемости необработанных волокон. Смачиваемость хромированных волокон ниже смачиваемости необработанных волокон, но после термич. обработки при 170° смачиваемость их становится одинаковой. Обработка смолой и веланом хромированных волокон уменьшает их смачиваемость. При термич. обработке изменяется окраска волокон. Происходящие при термич. обработке необработанной желатины деформация, частичный разрыв цепей главных валентностей и воз-

XUM

никновение новых связей в поперечном направлении связаны также с процессами окислительной деструкции белка. При термич. обработке хромированных волокон желатины разрушаются межмолекулярные связи и хромбелковые комплексы. Выделяющаяся при разрушении хромбелковых комплексов к-та оказывает гидролитич. действие на белок; наряду с этим имеет место окислительная деструкция. И. Э.

21273. Изыскания заменителей каолина в производстве искож. Водяков Л. Т., Якина В. Г., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1954, № 18, 107—112

В произ-ве стелечных и кожевенных картонов для их проклейки применяют битумно-канифольно-каолиновые эмульсии. Описываются результаты опытов по замене в указанных эмульсиях каолина более дешевой и доступной плиоценовой глиной. Показано, что такая замена возможна и что картоны, проклеенные эмульсией с применением плиоценовой глины, отвечают нормам технич. условий. И. Э.

21274 П. Способ обеззоливания голья. Руди, Рисс (Verfahren zum Entkälken von geäscherten Häuten und Fellen. Rudy Hermann, Riess Carl) [Joh. A. Benckiser G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 911895, 20.05.54 [Leder, 1955, 6, № 2, 48 (нем.)]

В качестве обеззоливающих средств применяют полиоксикислоты (сахарную, альдоновую или целлобионовую), получаемые из моно-, ди- и полисахаридов обработкой их щелочами и (или) окислителями. Пригодны также неочищ. полиоксикислоты, получаемые из отходов произ-ва свекловичного или тростникового сахара. Помимо низкой конц-ии Н-ионов они имеют то преимущество, что образуют до 50% стабильных лактонов, которые расщепляются только в интервале pH процесса обеззоливания. Обеззоливание можно проводить и в присутствии других обеззоливающих средств, напр. молочной к-ты. И. Э.

21275 П. Способ дубления. Ширм, Маудерер (Gerbverfahren. Schirm Erik, Mauderer Rudolf) [VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben]. Пат. ГДР 6284, 25.01.54

Подготовленное обычным образом голье обрабатывают водорастворимыми ароматич. соединениями, содержащими в молекуле сульфамидные группы, наряду с которыми могут быть другие группы, способные реагировать с альдегидами. Затем в эту же ванну добавляют альдегиды или обработку ими производят в другой ванне. Можно также применять аналогичные соединения, трудно растворимые в воде, вводя соответствующие пептизаторы. Пример. Голье опойка вращают в барабане с 200% воды, 32% нафталинполисульфамида до полного пропитывания голья, на что требуется ~2 суток. Затем добавляют 20% формальдегида (40%-ного) и продолжают вращать до полного продубливания голья и прозрачности р-ра, на что требуется ~8 час. В конце обработки р-р имеет pH 4,5. Получают белую, полную, мягкую кожу. Нафталинполисульфамид получают, действуя на холоду в течение нескольких часов на нафталинтрисульфохлорид (в бензоле) 25%-ным р-ром аммиака. После этого добавляют воду и отгоняют бензол. После охлаждения р-ра отделяется коричневая густая смола, которая после сушки превращается в твердую хрупкую массу, растворимую в воде. И. Э.

21276 П. Дубление (Tanning) [John R. Evans and Co.]. Австрал. пат. 156501, 3.06.54

Процесс дубления состоит в том, что белковый материал подвергается совместному действию резорцина или пирогаллола и альдегида (напр., формальдегида, полимеров формальдегида, уксусного альдегида, кротонового альдегида, бензальдегида или фурфурола) в кислой водн. среде при конц-ии Н-ионов в пределах pH от 0,3 до 3,0. Патентуется также дубленный белковый материал и кожа. П. Ф.

21277 П. Водоотталкивающий состав для кожи. Керри (Leather water repellent. Currie Chester Carlyle) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2672455, 16.03.54

Патентуется состав, содержащий: 1) 15—50 вес. % соединения титана с общей ф-лой $Ti(OR)_4$ или его частичных гидролизатов, растворимых в алифатич. углеводородах (R — алифатич. или оксиалифатич. углеводородные остатки с числом атомов $C < 13$ и числом OH-групп < 4); 2) 5—70 вес.% метилполисилоксанового сополимера, состоящего из триметилсилоксановых и SiO_2-групп (при отношении метильных групп к атомам Si от 1 : 1 до 2,5 : 1); 3) 15—80 вес.% полисилоксана общей ф-лы $R'_nSiO_{(4-n)/2}$ (R′— алкил или алкилен с числом атомов $C < 4$ или моноциклич. арил, n — в среднем 2—2,9). Каждый атом Si в полисилоксане связан по крайней мере с одним углеводородным радикалом. И. Э.

21278 П. Способ придания коже водонепроницаемости (Verfahren zum Wasserdichtmachen von Leder) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 923030, 31.01.55 [Leder, 1955, 6, № 3, 69 (нем.)]

Кожи пропитывают или обрызгивают р-рами соединений изоциановой к-ты с липофильным остатком. Пример: верхняя кожа, напр. одежная, хромового или комбинированного дубления, после крашения обрабатывается (в кол-ве 100—200 об.%) 1—2%-ной водн. эмульсией смеси цетил- и октадецилизоцианата при 50—60°, а затем жируется. И. Э.

21279 П. Способ получения продуктов конденсации. Ширм (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. Schirm Erik) [VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben]. Пат. ГДР 8338, 25.10.54

Для получения продуктов конденсации сульфитный щелок конденсируется с ароматич. сульфамидами в присутствии альдегидов или в-в, образующих альдегиды в условиях р-ции. Вместо смеси сульфамидов и альдегидов можно использовать N-метилольные производные ароматич. сульфамидов или их галоидные эфиры. Напр., 640 вес. ч. сульфитного щелока, высушенного до порошкообразного состояния (93,6% сухого остатка) и не содержащего железа и кальция, растворяется в 360 объемн. ч. воды. В полученный р-р вводится 250 вес. ч. N-метилол-4-толуолсульфамида, смесь нагревается до 90° и выдерживается при этой т-ре до тех пор, пока проба смеси будет полностью растворяться в холодной воде. По завершении р-ции продукт разбавляется водой и используется в качестве дубителя. А. Ж.

21280 П. Способ получения вспомогательного дубителя. Матхаузер, Рудольф (Verfahren zur Herstellung eines Hilfsgerbstoffes. Mathauser Georg, Rudolph Walter) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 4149, 18.11.54

Вспомогательный дубитель может быть получен нагреванием разб. сульфитцеллюлозного щелока (напр., содержащего 12% сухих в-в) под давлением при 130—150° в течение нескольких часов. Последующее упаривание не приводит к нежелательному загустеванию и осмолению. Получающиеся р-ры после удаления загрязняющих солей и установления pH, необходимого для дубления, могут быть выпарены досуха без потери дубящих свойств. Полученный таким образом вспомогательный дубитель имеет некоторые преимущества. При нагревании он не выделяет к-ту, поэтому при упаривании р-ра не происходит понижения pH и изменения доброкачественности дубителя. Он имеет высокую скорость продубливания и придает коже желаемое наполнение. При нагревании в течение не-

-скольких часов при 130—150° может быть отогнан образовавшийся в щелоке фурфурол. М. А.

21281 П. Дубящие материалы и способ их получения из отработанных щелоков, полученных при варке целлюлозы из древесины лиственных деревьев. Вурм (Tanning materials and process for their recovery from the waste liquors obtained by the digestion of wood from deciduous trees for the manufacture of chemical woodpulp. Wurm G.) [Wurm Lederfabrik, G.]. Англ. пат. 716664, 13.10.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 12, 579 (англ.)]

Описывается метод выделения из сульфитных щелоков, получающихся при переработке лиственных деревьев, в-в, принадлежащих к природным таннидам. Так, щелока из буковой древесины содержат значительные кол-ва сиреневой к-ты, которая представляет собой диметиловый эфир галловой к-ты. И. Э.

21282 П. Метод приготовления мездрового клея. Спенс, Редди, Лев (Method of making hide glue. Spence Andrew H., Reddie William A., Lew Milton S.) [Armour and Co.]. Канад. пат. 508325, 21.12.54

Метод произ-ва клея из шкурок (Ш) бекона состоит в том, что из Ш извлекают соль водой при 43—50°, отделяют водн. р-р и Ш обрабатывают р-ром к-ты до заметного их гидролиза. Отделяют р-р к-ты и из Ш извлекают клей водой. Можно применять щавелевую к-ту с нейтр-цией Ш перед извлечением из них клея. Свиные Ш, консервированные солью, отмывают от соли водой при 43—50°, отделяют воду, обрабатывают Ш р-ром к-ты до значительного поглощения воды Ш, нейтрализуют пропитанные к-той Ш и извлекают из них клей. Метод может быть выполнен промывкой соленых Ш при 46—50°, обработкой Ш к-той до заметного их гидролиза, нейтр-цин их и нагреванием в воде при 77°. И. Э.

21283 П. Клеи. Орт (Adhesives. Orth George O., Jr) [Armour and Co.]. Канад. пат. 508098, 14.12.54

Клей получают в результате р-ции между гемоглобином крови, формальдегидом, перекисью (напр., гидроперекисью бутила) и этилендиамином. Можно также клей готовить в виде двух частей из гемоглобина крови, формальдегида, этилендиамина и перекиси, причем перекись находится отдельно от гемоглобина; обе части смешиваются с водой, образуя клей. Клей может состоять из двух частей: в одной находится сухой гемоглобин крови, а в другой продукт конденсации формальдегида и этилендиамина и перекись. Обе части смешиваются с водой и образуется термореактивный клей. И. Э.

21284 П. Выделение альфа- бета- и гамма-казеинов из казеина. Хипп, Гровс, Мак-Микин (Separation of alpha-, beta- and gamma-caseins from whole casein. Hipp Norbert J., Groves Merton L., McMeekin Thomas L.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2702800, 22.02.55

Казеин растворяют в конц. водн. р-ре мочевины. Разбавляют р-р до конц-ии мочевины 4,6 *M* и отделяют образовавшийся осадок α-казеина. Снова разбавляют р-р до конц-ии мочевины 1,7 *M* и отделяют полученный осадок β-казеина, а из оставшегося р-ра осаждают γ-казеин. И. Э.

21285 П. Способ получения технических белков из белковых материалов (Verfahren zur Gewinnung von Protein für technische Zwecke aus proteinhaltigen Material) [Aktiebolaget Separator, Imperial Chemical Industries Ltd]. Швейц. пат. 295961, 1.04.54 [Chimia, 1954, **8**, № 5, 164 (нем.)]

Способ получения белка из белоксодержащих материалов состоит в том, что белок по крайней мере частично растворяют в соответствующей жидкости; основную часть оставшихся нерастворенными в-в отфильтровывают; фильтрат центрифугируют и освобождают от твердых в-в; образовавшийся в сепараторе шлам смешивают с предназначенной для фильтрования жидкостью. Э. И.

21286 П. Разделение компонентов смесей. Сигнер (Separation of the components of mixtures. Signer R.). Англ. пат. 707919, 28.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 11, ii631 (англ.)]

Подлежащая разделению смесь вводится в одну из двух несмешивающихся жидкостей, которые затем приводятся в соприкосновение по принципу противотока в батарее из нескольких сообщающихся сосудов. Жидкости смешиваются при помощи мешалок или вращением сосудов вокруг горизонтальной оси. В патенте приводится описание нескольких типов аппаратуры и примеры разделения смесей: лейцина и валина при помощи бутанола и воды, лейцина и аланина фенолом и водой, казеина на α- и β-казеин смешанными р-рителями, гидролизата альбумина бутанолом и водой или фенолом и водой. И. Э.

См. также: 19418, 19426, 20795; 6286Бх, 6297Бх, 7152Бх, 7168Бх

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

21287 П. Процесс получения окиси дейтерия — источника дейтерия. Юри, Гросс (Process for production of deuterium oxide as a source of deuterium. Urey Harold C., Grosse Aristid V.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2690379, 28.09.54

Патентуется процесс произ-ва D_2O р-цией H_2, содержащего D_2, с H_2O в присутствии нанесенного на инертную основу катализатора (Ni, Co, Fe, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Mo, W, Re металлич. или их соединений). Установка представляет каскад одинаковых ячеек (Я), в которых смесь H_2 и H_2O пропускается параллельным током в каждой Я. В каскаде же Я соединены так, что H_2O и H_2 идут противотоком. Первая Я серии питается исходной H_2O, а H_2, выходящий из этой Я, выводится из процесса. Из H_2O, выходящей из последней Я серии, любым методом получают H_2 и подают его в последнюю Я серии. Перед этим превращением некоторое кол-во H_2O выводится в качестве готового, обогащенного D_2O, продукта. В. Ш.

21288 П. Люминесцентный материал, способ его получения и разрядная и катодная трубки, содержащие этот материал. Мак-Киг, Ранби (Luminiscerande material samt förfaringssätt att framställa detsamma jämte elektrisk urladdningslampa eller katodstrålerör innehållande dylikt material. McKeag A. H., Ranby P. W.) [General Electric Co. Ltd]. Швед. пат. 144410, 9.03.54

Предложен люминесцентный материал, содержащий ZnS с активатором P^{3+}, который при освещении лучами с $\lambda = 365$ $m\mu$ дает голубую, белую или желтую флуоресценцию. К. Г.

21289 П. Люминесцентный материал, состоящий из фосфата кальция, содержащий алюминий и активированный таллием. Крёгер, Бомград (Thallium activated calcium phosphate phosphor containing aluminum. Kröger Ferdinand Anne, Boomgaard Jan van den) [Hartford National Bank and Trust Co.]. Пат. США 2668148, 2.02.54

Люминесцентный материал, состоящий из $Ca(PO_4)_2$, активированного Tl, имеет кристаллич. сетку, содержащую Al, причем отношение суммы элементов Ca, Al и Tl, с одной стороны, и P, с другой, находится в пре-

XUM

делах 3 : 2 и 2,4 : 2; отношение между Al и Tl — в пределах 0,5 : 1 и 2 : 1. И. Л.

21290 П. Люминесцентный фосфат. Брилл, Класенс, Крёгер (Lumineszierendes Phosphat. Brill Alfred, Klasens Hendrik Anne, Kröger Ferdinand Anne) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Пат. ФРГ 897746, 23.11.53 [Glastechn. Ber., 1954, **27**, № 1, P2]

Фосфат, активированный Ce^{3+} при электронной бомбардировке, люминесцирует синим и УФ-излучением. Время затухания флуоресценции 10^{-6} сек. Состав фосфата соответствует ф-ле $AB(PO_4)$, где: A — один или более металлов группы KNa, Rb, Cs, B — один или более металлов группы Ca, Ba, Sr. И. Л.

21291 П. Люминесцентный состав из фосфата кальция, стабилизированного щелочью. Фрёлих, Марголис (Fósforo de fosfato de calcio estabilizado por álcali. Froelich Herman Christian, Margolis Joseph Maurice) [International General Electric Co., Inc.]. Мексик. пат. 53297, 25.02.53

Патентуется светящийся состав с основанием из ортофосфата Ca, активированного необходимым кол-вом Mn и 3-валентного Ce, с добавлением окиси щел. металла в кол-ве 0,001—0,05 моля на 1 моль CaO. Г. Р.

21292 П. Люминесцентные реакции. Бродерсен, Рудольф (Lumineszenzreaktionen. Brodersen Karl, Rudolph Walter) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 5877, 7.11.53

Патентуется способ проведения люминесцентных р-ций, отличающийся тем, что некоторые в-ва, напр. 5-амино-1,4-диоксотетрагидрофталазин (I) способны к р-циям люминесценции в отсутствие катализаторов при выделении O_2. Напр. 0,5 ч. I и 0,5 ч. флуоресцеина растворяют в 50 ч. 10%-ной Na_2CO_3 и добавляют 2500 ч. H_2O. В этот р-р при перемешивании вносят смесь 200 ч. NaOH, 200 ч. Na_2SO_4 и 50 ч. перкарбоната Na. Получают интенсивную люминесценцию длительностью 1,5—2 часа. З. М.

21293 П. Прозрачный светящийся экран. Кьюсейно, Стьюдер (Transparent luminescent screen. Cusano Dominic A., Studer Frank J.) [General Electric Co.]. Пат. США 2675331, 13.04.54

Светящийся экран получают нанесением на стекло пленки активированного сульфида или селенида цинка или кадмия или их смеси, полученных парофазной р-цией непосредственно перед нанесением. Г. Р.

21294 П. Электролюминесцирующий элемент, состоящий из электролюминесцирующего материала и двух электродов. Пайпер, Джонсон (Elektroluminescerande cell omfattande ett elektroluminescerande material mellan-två ledande elektroder. Piper W. W., Johnson P. D.) [General Electric Co.]. Швед. пат. 147772, 23.11.54

Предложен электролюминесцирующий элемент, состоящий из электролюминесцирующего материала (в основном ZnF_2), помещенного между двумя электродами. К. Г.

21295 П. Осаждение окиси меди на теплоизолирующем материале. Полик (Deposition of copper oxides on heat insulating material. Pawlyk Peter) [The Commonwealth Engineering Co. of Ohio]. Пат. США 2694651, 16.11.54

Способ заключается в пропускании над теплоизолирующим материалом смеси паров ацетилацетоната Cu с инертным газообразным в-вом, нагретой ниже 220°. Т-ра теплоизолирующего материала должна быть выше т-ры пара, но ниже т-ры, при которой возможно разложение пара с выделением металлич. Cu. Приведена технологич. схема процесса. Н. С.

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

21296. Причины коррозии и ее виды. II. Электролитическая (электрохимическая, гальваническая) коррозия. Кнут-Винтерфельдт (Korrosionsårsager og skadetyper. II. Elektrolytisk (elektrokemisk, galvanisk) korrosion. Knuth-Winterfeldt E.), Ingeniøren, 1954, **63**, № 17, 366—372 (дат.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 6796.

21297. Теория электрохимической коррозии металлов. I. Обзор различных методов борьбы с коррозией. II. Бон (Theorie van de electrochemische corrosie van metalen (I); Overzicht van de bestrijdingsmethodes (II). Boon J. W.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 40, 687—696 (голл.)

21298. О коррозии металлов. Изучение методов борьбы с ней и их применение. Окамото （金屬の腐蝕.基礎研究の動向と應用面.岡本剛）, 科學, Kагаку, Chemistry (Kyoto), 1954, **24**, № 11, 538—543 (япон.)

Обзор современного состояния вопросов коррозии (К) металлов по разделам: потери от К, история развития теории К, современая теория К, борьба с К различными методами (обработка среды, применение замедлителей К, защитных покрытий, протекторная и катодная защита, создание коррозионностойких сплавов), организации (в США, Англии, Японии, международная организация), работающие в области К металлов и борьбы с ней. И. Л.

21299. О коррозии технического железа. Кёнигер (Beitrag zur Kenntnis der Korrosion technischen Eisens. Königer Anton), Giesserei, 1954, **41**, № 21, 565—570 (нем.)

Проведено сравнение коррозионной стойкости чугуна и стали, подвергавшихся в течение продолжительного времени действию агрессивных р-ров (фосфатная смесь Зёренсена pH 5,7) в различных условиях аэрации. Метод исследования: снятие кривых скорость коррозии (СК) — время для образцов стали и чугуна, чистого и покрытого окалиной. СК устанавливалась по кол-ву *мг* Fe, перешедшего в р-р. СК достигала постоянного значения через несколько тысяч часов. При меньшей выдержке взаимное положение отдельных кривых СК — время неоднократно изменялось. На этом основании сделан вывод о недостаточности кратковременных определений СК весовым методом. Кол-во растворившегося Fe уменьшалось при более интенсивном подводе O_2, при этом наиболее высоким значением СК обладал чугун с чистой поверхностью, наименьшим — сталь. Наличие окалины на поверхности чугуна в течение длительного времени может задерживать его коррозию. Измерения потенциалов стали и чугуна, проведенные в р-ре Na-ацетата (pH 7,50) при пропускании O_2 и N_2 показали, что O_2 в большей степени воздействует на потенциал стали. При тождественных условиях испытания величина токов дифференциальной аэрации на стали вдвое больше, чем на чугуне. А. Ш.

21300. Влияние содержания углерода на скорость коррозии стали в растворах хлоридов (KCl). Ле-

пиньЛ. К., ЛокенбахА. К., Изв. АН ЛатвССР, 1955, № 6, 111—118 (рез. лат.)

Исследование зависимости скорости коррозии (СК) стали от содержания C (0,02—1,03%) в р-рах KCl различной конц-ии (0,001—4 н.) при 20°, при полном погружении и продолжительности испытания 15 и 100 дней показало, что в р-рах 0,001—1,0 н. KCl СК сталей при 15-дневном испытании не зависит от конц-ии KCl (c_{KCl}), при $c_{KCl} > 1$ н. СК резко уменьшается. Во всех р-рах, кроме 1 н. KCl, на кривых коррозия — процент содержания C имеется минимум при C 0,2% и максимум для эвтектоидной стали (C 0,9%). В 1 н. р-ре KCl наблюдается постепенное возрастание СК с увеличением содержания C в стали. При увеличении длительности испытаний до 100 дней зависимость СК от c_{KCl} изменяется в сторону замедления в разб. р-рах. П. Щ.

21301. **Аномальное влияние частиц хлористого аммония на коррозию стали во влажной атмосфере. Саниал, Престон** (Note on the anomalous behaviour of ammonium chloride particles on the corrosion of steel in humid atmospheres. Sanyal B., Preston J.), Chemistry and Industry, 1953, № 38, 995—997 (англ.)

Испытание образцов низколегированной стали, обработанных сухими NH_4Cl и $(NH_4)_2SO_4$, по методу Вернона во влажной атмосфере при 25° показало, что в присутствии $(NH_4)_2SO_4$ с увеличением влажности коррозия стали возрастает. NH_4Cl аномально влияет на коррозию стали: максим. коррозия наблюдается при 70% относительной влажности, причем при кратковременной выдержке (2 дня) коррозия с увеличением влажности от 70 до 97% мало изменяется. Предлагаемая гипотеза, объясняющая аномальное влияние NH_4Cl, заключается в том, что первичные продукты коррозии ($FeCl_2$), частично окисленные в $FeCl_3$, гидролизуются или реагируют с NH_4OH, получающимся при гидролизе NH_4Cl. В результате на поверхности частички соли образуется водн. окисел смеси Fe^{2+} и Fe^{3+} в виде геля, который препятствует дальнейшему разжижению соли. При низкой влажности гель не будет сплошным и коррозия будет продолжаться. Продукты коррозии в присутствии NH_4Cl красновато-фиолетового цвета, а в присутствии $(NH_4)_2SO_4$ желтые, возможно состава $\gamma Fe_2O_3 \cdot H_2O$. М. В.

21302. **Влияние кадмия, железа и свинца на коррозию цинковых листов. Вада, Накамура** (亜鉛板の機械的性質に及ぼす Cd, Fe 及び Pb の影響. 和田次郎, 中村健吾), 東京大學理工學研究所報告, Токио дайгаку рикогаку кэнкюдзё хококу, Repts Inst. Sci. and Technol. Univ. Tokyo, 1954, 8, № 2, 63—69 (япон.; резюме англ.)

Изучалось поведение Zn-листов, содержащих Cd, Fe и Pb, в р-рах $NH_4Cl + ZnCl_2$, HCl и NaCl. В р-рах $NH_4Cl + ZnCl_2$ и HCl (к-та) листы с примесью Fe корродируют быстро, на листах с Cd и Pb коррозия (К) наступает медленнее. Листы с Fe и Pb подвергаются преимущественно точечной К. Добавкой Cd или Pb можно замедлить К Zn-листов с примесью Fe. На листах сплава Fe-Cd-Zn К не наблюдалась, на листах же сплава Fe-Pb-Zn отмечена точечная К. Обсуждая механизм К, авторы делают вывод, что К Zn-листов усиливается при добавке компонентов, обладающих низким перенапряжением водорода (напр. Fe), и зависит от структуры изучаемого Zn-сплава. В. Л.

21303. **Медно-никелевые сплавы как коррозионностойкие материалы. Шиммель** (Kupfer-Nickel-Legierungen als korrosionsfeste Werkstoffe. Schimmel A.), Energietechnik, 1955, 5, № 9, 413—414 (нем.)

Вместо ранее применявшихся в пром-сти стойких против коррозии Cu-Ni-сплавов 70/30 в настоящее время испытаны и успешно внедряются Cu-Ni-сплавы 90/10, обладающие, как показал опыт, достаточной стойкостью против коррозии, так как образуют прочно пристающую к поверхности защитную пленку, способную снова восстанавливаться после ее истирания в процессе эксплуатации. Подобные сплавы используются теперь во многих областях пром-сти, напр., в судостроении для труб, через которые подаются достаточно агрессивные воды. П. Ф.

21304. **Исследование по коррозии олова и его защитному действию на железо. Бьянки** (Ricerche sulla corrosione dello stagno e sulla sua azione protettiva del ferro. Bianchi G.), Metallurgia ital., 1955, 47, № 5, 216—219, 224—225 (итал.)

Исследование скорости коррозии образцов Sn и Sn с Fe в различных агрессивных средах (серной, щавелевой, соляной, лимонной винной, салициловой к-тах и в NaOH) в течение 30 дней при 25° показало, что Fe ускоряет коррозию Sn в щавелевой и лимонной к-тах и в NaOH. В винной и молочной к-тах коррозия Sn замедляется в контакте с Fe. С точки зрения агрессивного действия на чистое Sn, без контакта с Fn, к-ты можно расположить в ряд по степени агрессивности в следующем порядке: винная, щавелевая, лимонная, молочная и серная. Рассмотрена также зависимость коррозии Sn от содержания в нем Pb в пределах 0,058—1,87%. Ю. М.

21305. **Скорость и механизм растворения алюминия высшей чистоты во фтористоводородной кислоте. Страуманис, Ван** (The rate and mechanism of dissolution of purest aluminum in hydrofluoric acid. Straumanis M. E., Wang Y. N.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 7, 382—386 (англ.)

Определение скорости коррозии (СК) Al холодной прокатки высокой чистоты (99,99%-ного), содержащего примеси (в %): Si 0,0015, Fe 0,0007, Cu 0,0004 и Mg 0,0007 в р-рах HF (0,1—10,0 н.) показало, что СК его в этих р-рах такого же порядка, как и Ti. Эта скорость v, выраженная в *мл* H_2 на 1 *см*^{2} в 1 мин., в 0,1—6 н. HF соответствует эмпирич. ф-ле $v = 28 + 275$ н., а в 6—10 н. к-те $v = 20{,}44$ н.^{2,35}. Значительное увеличение СК при конц-иях к-ты выше 6 н. объясняется увеличением растворимости AlF_3 в этих условиях. В пределах ошибки опыта (±14%) рекристаллизованный при 400 и 575° Al корродирует с такой же скоростью. Из испытанных присадок солей благородных металлов к к-те только присадки соединений Ni и Au увеличивали СК Al. В результате добавления к р-ру к-ты NH_4F и NH_4Cl СК уменьшалась в связи с образованием на Al пленки. Потенциал Al в 2 н. HF равнялся —1,22 *в*, что говорит о незначительной толщине защитной пленки. СК Al в H_2SO_4, H_3PO_4, HCOOH и др. к-тах может быть значительно увеличена добавлением к к-те водорастворимых фтористых солей. Коррозионное поведение Al в р-рах HF и HCl (к-та) может быть объяснено на основании теории местных элементов. Перенапряжение водорода на Al очень велико, и потенциал Al в HF недостаточен для выделения H_2 на Al. И. Л.

21306. **Поверхностное окисление профилей и труб из алюминиевых сплавов. Константинова Е. В.** В сб.: Алюминиевые сплавы. Литье, прокатка, ковка, штамповка, термообработка. М., Оборонгиз, 1955, 372—381

Изучение причины образования на поверхности профилей и труб из сплава Д16 темных пятен показало, что последние появляются в результате окисления составляющих сплава (Al и Mg) растворенным в смазке кислородом. Даны рекомендации по устранению этих дефектов. П. Ш.

21307. **Коррозия алюминия и его сплавов. Пухнар** (Korose hliníku a jeho slitin. Puchnar B.),

ХИМ

Strojirenství, 1955, 5, № 8, 605—608 (чеш.; резюме русс.)

Подробно рассмотрены вопросы коррозии Al и его сплавов в различных условиях, методы ее предупреждения и даны указания по выбору материалов, работающих при контакте с Al. В. Л.

21308. К теории скорости окисления железа и железных сплавов при высокой температуре. 2. Окисление железа при условии образования трехслойной окалины. Тихомиров В. И., Уч. зап. ЛГУ, № 175, сер. хим. н., 1954, вып. 14, 207—227

На основании диффузионного представления о кинетике роста трехслойной окалины, образующейся при окислении чистых металлов при высокой т-ре, показано, что скорость роста окалины определяется ур-нием: $d(l)^2/d\tau = (A + B\eta + C\eta_1)L$, где l — толщина окалины; τ — время; A, B и C — коэфф. роста соответственно первого, второго и третьего слоев окалины, характеризующие способность к росту того или иного слоя в данных термодинамич. условиях; L, η и η_1 — постоянные величины, определяемые только объемно-стехиометрич. соотношениями. Соотношение толщин отдельных слоев окалины должно определяться ур-нием $l_1 : l_2 : l_3 = A : B\eta : C\eta_1$. Полученные эксперим. данные по кинетике окисления железа при высоких т-рах в различных газовых смесях, а также эксперим. данные Файткнехта по кинетике окисления меди находятся в соответствии с полученными теоретич. выводами. Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 57261. Л. Ж.

21309. Исследование природы коррозионной стойкости титана в электролитах и его окалиностойкости методом электронной диффракции. Накаяма (Electron diffraction studies on the nature of the corrosion and heat resistances of titanium. Nakayama Tadayuki), Rept. Cast. Res. Lab., 1954, № 5, 57—59 (англ.)

С целью получения на Ti защитной пленки такой толщины, которая была бы достаточна для исследования ее методом электронной диффракции, образец Ti в течение 10—20 мин. подвергался действию насыщ. р-ра соли при 200°. Установлено, что на поверхности Ti образуется пленка, состоящая из рутила (TiO_2). Исследовалась также TiO_2, полученная сжиганием Ti на воздухе. Высокая защитная способность этой пленки объясняется ее хорошим сцеплением с металлом через электроны побочной валентности, а также в связи с тем, что расстояние между атомами кристаллич. решетки рутила по оси «с» почти такое же, как и в решетке металлич. Ti по оси «а». И. Л.

21310. Стойкость против окисления сплавов на основе титана. I. Сплавы Ti-Cr, Ti-Be и Ti-Al. Интака, Оцука (チタニウム合金の高溫酸化.(第一報).チタンークロ一ム系,チタンーベリリウム系,及びチタンーアルミニウム系合金.飯高一郎,大塚陸郎),科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу, Pepts. Scient. Res. Inst., 1954, 30, № 5, 265—270 (япон.)

Изучение стойкости (С) против окисления сплавов Ti-Cr, Ti-Be и Ti-Al при 300—900° показало, что наибольшей стойкостью против окисления обладают сплавы Ti с Be. При 700 и 900° кривые изменения вес — время для сплавов Ti-Be имеют параболич. характер. При этих т-рах с увеличением содержания Be (до 6%) скорость окисления сплава падает. Отмечается, что 6%-ный сплав близок к эвтектич. составу. Присадка Cr к Ti в кол-ве до 15% ухудшает его С против окисления при 700 и 900°. 20- и 25%-ные сплавы обладают лишь немного лучшей С, чем чистый Ti. Присадка к Ti Al ухудшает его С против окисления при 500°. При 700° с увеличением содержания Al в сплаве С последнего повышается. Особенно резкое повышение С при 700° наблюдается у сплавов, содержащих >15% Al; при 900° С обладают сплавы, содержащие 30% Al и более. При меньших конц-иях Al скорость окисления при 900° выше, чем у чистого Ti. И. Л.

21311. К вопросу об использовании тепла отходящих газов промышленных печей. Сидельковский Л. Н., Троянкин Ю. В., Шурыгин А. П., Теплоэнергетика, 1955, № 9, 32—36

Испытания в лабор. и производственных условиях различных марок сталей (сталь 10, сихромаль 8, Ж-27, Х25Т, Я1Т, сталь 10 алюминированная, а также стали с силикатными покрытиями) в газовой среде, содержащей SO_2, SO_3 и пары воды, показали нестойкость этих сталей. Для обеспечения длительной эксплуатации поверхностей нагрева необходимо, чтобы т-ра стенок труб превышала точку росы. При соблюдении этого условия поверхности нагрева могут быть выполнены из углеродистой стали, особенно алюминированной. Для наиболее агрессивных обжиговых газов сернокислотной пром-сти т-ра стенок труб должна составлять ~250°, так как при более высокой т-ре усиливается газовая коррозия стали. Оптимальную т-ру можно обеспечить, применяя повышенное давление пара в котле, или используя промежуточный высококипящий теплоноситель. Для уменьшения истирания и заноса труб следует обеспечить продольное омывание поверхности нагрева газом. Л. Г.

21312. Коррозионная природа газов, образующихся при сгорании окиси углерода, содержащей окислы серы. Уиттингем (The corrosive nature of combustion gases from carbon monoxide flames containing sulphur oxides. Whittingham G.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 7, 316—322 (англ.)

Результатами испытания малоуглеродистой стали в атмосфере газов, образующихся при сгорании CO, содержащего влажный SO_2, установлена зависимость между кол-вом прокорродировавшего Fe, кол-вом отлагающегося сульфата и скоростью образования H_2SO_4 от т-ры поверхности. Кривая зависимости от т-ры имеет максимум при 66—70°, который соответствует максимуму кривой зависимости отложения сульфатов от т-ры. При повышенном содержании влаги максимум наблюдается при более высокой т-ре. Сопоставлены эксперим. данные скорости образования H_2SO_4 с теоретически вычисленными по измерениям т-ры конденсации. В. Л.

21313. Влияние некоторых дымовых газов и пыли на содержание SO_3 в отходящих газах котельных установок на силовых станциях. Корбетт, Флинт (The influence of certain smokes and dusts on the SO_3 content of the flue gases in power — station boilers. Corbett P. F., Flint D.), J. Inst. Fuel., 1953, 25, № 149, 410—417, 446 (англ.)

Изучение влияния дымовых газов, содержащих ZnO и пыли, образующихся при сжигании пылевидного топлива, на коррозионную активность отходящих газов показало, что добавка 0,25 вес.% Zn по отношению к весу топлива достаточна, чтобы предотвратить конденсацию р-ра H_2SO_4 на поверхности металла при 155°. Роль ZnO, повидимому, заключается в нейтр-ции SO_3, находящегося в отходящих газах. Пыль из электрофильтра испытывалась на двух котлах (один с цепной колосниковой решеткой, второй ретортного типа), снабженных вспомогательными горелками для пылевидного топлива. Вспомогательное сжигание пылевидного топлива значительно снизило коррозионную активность отходящих газов. Механизм влияния пылевидного топлива связан с физ. адсорбцией. И. Л.

21314. Коррозия под влиянием конденсатов дымовых газов при низких температурах. Кир (Low-temperature corrosion by fluegas condensates. Kear R. W.), Monthly Bull. Brit. Coal Utilis. Res. Assoc., 1955, 19, № 7, 297—318 (англ.)

Рассматриваются причины коррозии (К) металлов в условиях воздействия дымовых газов. Такая К вы-

зывается в основном образованием H_2SO_3 и H_2SO_4 из паров воды и окислов S. Конц-ия конденсирующейся H_2SO_4 зависит от содержания паров воды и т-ры конденсации (при содержании 8—8,6% влаги и при т-рах конденсации 95—135° в конденсате содержится 69—82% H_2SO_4). Скорость конденсации к-ты играет значительно бо́льшую роль в определении скорости К, чем т-ра конденсации к-ты. Максим. скорость конденсации H_2SO_4 наблюдается при т-рах на 22—45° ниже точки росы. Из ряда технич. металлов (Fe, Cu, Zn, Al, Pb) Fe обладает наименьшей коррозионной стойкостью в конденсатах дымовых газов. В отсутствие конденсации к-ты К теплообменных поверхностей практически не происходит. На установках, работающих на пылевидном топливе, К значительно меньше, чем в случае применения других видов твердого топлива. На скорость К может оказывать влияние присутствие в дымовых газах HCl и окислов азота. Устранение или снижение коррозии, вызываемой конденсатами дымовых газов, возможно при условии применения топлива с низким содержанием S, добавки к дымовым газам инертных газов (CO_2, N_2 и др.), периодич. очистки греющих поверхностей, повышения т-ры металла, снижения каталитич. эффекта Fe на процесс окисления SO_2 в SO_3 при помощи покрытий или добавки некоторых дымов или дымообразующих в-в. И. Л.

21315. **Стойкость труб против коррозионного растрескивания в присутствии сероводорода. Фрейзер, Треседер** (Resistance of tubular materials to sulphide-corrosion cracking. Fraser J. P., Treseder R. S.), Trans. ASME, 1955, 77, № 6, 817—825 (англ.)

Подробно описывается случай коррозионного растрескивания (КР) труб в скважине кислого газа, содержащего 3,5% H_2S и 6% CO_2. Приводится простой лабор. метод определения коррозионной стойкости против сероводородного КР, дающий возможность сравнивать стойкость разных металлов по значению «критического напряжения» S_c. $S_c = [\Sigma(S + RT)]/N$, где S — максим. напряжение на внешних волокнах испытывающегося металла; R — эмпирич. константа, равная 1,0; T — результаты испытания (+1 в случае отсутствия разрушения и — 1 в случае разрушения образца); N — кол-во образцов, испытывавшихся при напряжениях ± 14 *кг/мм²* от S_c. По этому методу испытано большое кол-во марок сталей. Выявлено, что стойкость стали против КР в присутствии H_2S можно улучшить при помощи отпуска. Приведены соображения против предположения, что причиной КР в присутствии H_2S являются внутренние напряжения, создаваемые водородом, образующимся в стали в результате коррозии. И. Л.

21316. **К вопросу о коррозии под напряжением гомогенных твердых растворов. III. Зависимость склонности коррозии под напряжением твердых растворов Cu-Au и Ag-Au от содержания золота и связь с «эффектом твердого раствора». Граф, Будке** (Zum Problem der Spannungskorrosion homogener Mischkristalle. III. Abhängigkeit der Spannungskorrosions-Empfindlichkeit von Kupfer-Gold- und Silber-Gold-Mischkristallen vom Goldgehalt und Zusammenhang mit dem «Mischkristall-Effekt». Graf Ludwig, Budke Jürgen), Z. Metallkunde, 1955, 46, № 5, 378—385 (нем.)

Статья посвящена обоснованию правила, согласно которому склонность к коррозии под напряжением (СКН) гомог. твердых р-ров определяется содержанием более благородного компонента. С этой целью исследовано поведение Cu-Au- и Ag-Au-сплавов с различным содержанием Au в коррозионных средах, которые действуют на оба компонента (HCl (к-та) + HNO_3; KCN), и в р-рах (I) (HNO_3, H_2CrO_4, $FeCl_3$, $PtCl_2$), действующие только на один из компонентов сплава. Часть опытов проводилась с образцами, погруженными в Hg. Критерием СКН служила «продолжительность живучести» (ПЖ) образца, помещенного в агрессивную среду под нагрузкой (20—90% предела прочности). Кривые ПЖ — ат.% Au образуют минимум при содержании Au, отвечающем наибольшей СКН (обычно 20—30 ат.% Au). Положение точки минимума зависит от величины растягивающей нагрузки, характера коррозионной среды и от порогов устойчивости (для р-ров I). Чистые компоненты и сплавы с содержанием Au >50 ат.% не обладают СКН. Причиной их разрушения являлась поверхностная коррозия, которая приводила к излому, вследствие сильной пластич. деформации и образования сплошной транскристаллитной трещины. При разрушении образца вследствие коррозии под напряжением излом характеризуется наличием большого числа мелких межкристаллитных трещин. В р-рах I СКН определяется порогами устойчивости в тех случаях, когда граница устойчивости по Тамману находится при 50 *ат*%. При испытании сплавов Cu-Au в Hg под напряжением 50 и 90% предела прочности были получены параболич. кривые вполне симметричной формы с точкой минимума при 50%. Развитие коррозии под напряжением, по мнению авторов, обусловлено возникновением межкристаллитных трещин вследствие электрохим. процесса. Последний даже у гомог. твердого р-ра возможен за счет различий, которые возникают между более благородным компонентом и исходным сплавом вследствие избирательной коррозии в р-рах I. Если реагент действует на оба компонента сплава и не является комплексообразователем, накопление более благородного компонента может произойти в результате его вторичного осаждения из р-ра. Часть II см. РЖХим, 1954, 35379. А. Ш.

21317. **Масштабный эффект при коррозионной и адсорбционной усталости. Карлашов А. В.**, Науч. зап. Ин-та машиновед. и автоматики АН УССР, 1953, 2, № 1, 94—104

Определена зависимость предела выносливости гладких шлифованных образцов стали марки 20Х от их размера при испытании на воздухе, в масле МС с 2% олеиновой к-ты и в водопроводной воде. Испытания проведены на консольной машине, позволяющей испытывать образцы больших диаметров при частоте нагружения 2000 циклов в 1 мин. с образцами диам. 16, 32 и 40 *мм*. На воздухе и в масле с поверхностноактивным в-вом с возрастанием диаметра образца предел выносливости понижается. В коррозионноактивной среде (водопроводной воде) наблюдается противоположный эффект масштабного фактора. Повышение предела выносливости с увеличением диаметра образца при циклич. нагружении в коррозионной среде объясняется преобладающим воздействием на активность разупрочняющего фактора (коррозионной среды). Понижение предела выносливости в поверхностноактивной среде объясняется преобладающим действием упрочнения, которое может возникнуть при изготовлении образцов. Действие статистич. закона в обоих случаях, очевидно, сохраняет силу. И. Л.

21318. **Поверхностные виды упрочнения как средство повышения коррозионно-усталостной прочности в условиях атмосферной коррозии. Рябченков А. В., Казимировская Е. Л.**, Исслед. коррозии металлов под напряжением, Машгиз, 1953, 13—20

Проверена эффективность холодного наклепа дробью поверхностной электрозакалки и антикоррозионного азотирования стали 45 с целью повышения коррозионно-усталостной прочности в атмосферных условиях.

Коррозионно-усталостные испытания проводились при симметричном изгибе с частотой 2800 циклов в 1 мин. Установлено, что указанные виды поверхностного упрочнения значительно повышают циклич. прочность стали 45 в атмосфере влажного воздуха, содержащего 0,27% SO_2. Наибольший эффект дает поверхностная закалка с нагревом ВЧ-токами, повышающая предел коррозионной выносливости на 117%. Эффективность холодного наклепа дробью составляет 29%. При одновременном воздействии на металл переменных напряжений и атмосферной коррозии развивается характерное для коррозионной усталости семейство трещин. И. Л.

21319. Влияние различных факторов на коррозию варочных котлов. Хоппер, Моррисон (Experiments with digester corrosion variables. Hopper E. W., Morrison J. B.), Tappi, 1955, **38**, № 1, 8—17 (англ.)

Исследована коррозия 56 углеродистых сталей (0,05—0,20% C) в варочных котлах целлюлозного произ-ва при т-ре 96—99°. Технологич. р-р содержал NaOH, Na_2S, Na_2CO_3, Na_2SO_4, NaCl и другие незначительные примеси. Обнаружено некоторое отличие в стойкости для разных типов сталей и разных плавок стали одного типа. Однако гораздо сильнее влияет состав р-ра. С увеличением конц-ии растет скорость коррозии для Na_2S и (слабо) для NaCl; не влияют на скорость коррозии NaOH и карбонаты; незначительное уменьшение коррозии наблюдалось при увеличении содержания Na_2SO_4. Коррозия усиливается, если в р-ре содержится воздух; деаэрация снижает разрушение. Скорость коррозии несколько падает со временем. Пленка, образующаяся на стали, служит катодом по отношению к чистой поверхности металла. Возникновению пленки способствует катодная поляризация, однако при наложении слишком высокого потенциала пленка вновь разрушается. Л. Г.

21320. Точечная коррозия реторт диссоциаторов. Хислоп (The pitted-tank mystery. Hyslop R.), Metal Progr., 1955, **67**, № 3, 91—95 (англ.)

Описываются исследования причин разрушения сварных реторт из нержавающей стали типа 309, состава (в %): Ni 13,5, Cr 22,5, C 0,20 в установках для диссоциации аммиака, работающих при 955°. После 8-месячной эксплуатации реторты выходили из строя в результате образования на наружной поверхности глубоких коррозионных изъязвлений, расположенных вокруг сварного шва и на гладкой поверхности. Проведенными всесторонними исследованиями установлено наличие азотированного слоя как на внутренней, так и на наружной поверхности реторты, а на отдельных участках обнаружены сернистые включения. Высказывается предположение, что обнаруженные изъязвления являются результатом наличия на поверхности металла сернистых включений. Фактич. причины возникновения сернистых включений не выявлены. Э. С.

21321. Антифрикционные, коррозионные и другие свойства высокопрочного чугуна. Фанбулов А. К. В кн.: Материалы в хим. машиностроении, М., Машгиз, 1953, сб. 14, 15—22

21322. Коррозия чугунов под действием производных каменноугольной смолы. Волк-Ланевская (Korozja żeliw przez smołopochodne. Wołk-Laniewska H.), Przem. chem., 1955, **11**, № 5, 261—262 (польск.)

Продолжая исследование скорости коррозии (СК) чугунной аппаратуры для процессов непрерывной перегонки каменноугольной смолы (РЖХим, 1954, 28256) автор установил эксперим. путем, что модификация чугуна, не меняя его хим. состава, не влияет на антикоррозионные свойства. Лишь изменение хим. состава влияет на СК. Опыт показал, что лучшими антикоррозионными свойствами обладает чугун с большим содержанием P (1,29%) и Si (2,37%) и небольшим содержанием S (0,077%). Наименее стойким оказался отбеленный чугун. В. Л.

21323. Коррозия чугуна в водопроводной воде. Быдалек (Korozja żeliwa w wodzie wodociągowej. Bydałek Andrzej), Gaz, woda, techn. sanit., 1955, **29**, № 9, 303—307 (польск.)

Проведены коррозионные испытания ряда образцов низкоуглеродистого чугуна, легированного различными металлами, в проточной водопроводной воде. Установлено, что добавка 5,12% Al к чугуну, содержащему ~2% C и 3, 65% Si увеличивает коррозионную стойкость сплава почти в 3 раза по сравнению с обычным серым чугуном. Добавляя 0,55% Cu, можно снизить содержание Al до 2,12%, не ухудшая антикоррозионных свойств чугуна. В. Л.

21324. Случаи заводской коррозии. Кайгер, Шеперд (A case history in plant corrosion. Kyger W. M., Shepherd G. L.), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 5, 213—215 (англ.)

Описание коррозии труб, аппаратов и другого оборудования из стали и адмиралтейского металла на двух нефтеперерабатывающих з-дах. Как газ, так и жидкое сырье не содержали H_2S или других сернистых соединений. Газ содержал пары воды, кислород и 0,3% CO_2. Конденсаторная вода на одном з-де имела pH 4,0—6,2. Для борьбы с коррозией применялись два различных замедлителя коррозии (ЗК). ЗК А — жидкий, органич., нефтерастворимый должен был предупреждать образование коррозии, вызываемой присутствием кислорода. Так как возникли опасения о получении неприятных эмульсий при применении этого ЗК, то одновременно был применен другой ЗК. В — полярный, высокого молекулярного веса, водорастворимый. Первоначальное кол-во потребляемого ЗК было 0,946 *л/день*, через месяц кол-во его было увеличено до 1,892 *л/день* Эффективность ЗК проверялась содержанием Fe и Cu в конденсаторной воде различных систем. На другом з-де сильная коррозия металла стального оборудования была впервые отмечена на регенерационном скруббере дегидратационной системы. Вода из скруббера имела pH 5,2—5,5 и содержание Fe 0,004%. Применение ЗК С в кол-ве 0,473 *л/день* и 0,946 *л/день* зимой дало хорошую защиту, повысив pH до 6—7 и снизив содержание Fe до 0,0001—0,0005%. Для борьбы с коррозией другого оборудования вводились в поток десорбированной нефти спускные воды котла, имевшие pH 11,1—11,5. В. П.

21325. Коррозия обсадных труб в нефтяных скважинах подземными токами. Уитт, Радд (Corrosion of oil well casing by earth currents. Witte Leendert De, Radd Fred J.), J. Petrol. Technol., 1955, **7**, № 4, 66—72 (англ.)

Коррозия обсадных труб в нефтяных скважинах рассматривается как результат работы конц. гальванич. элементов, возникающих в связи с различием в конц-иях солей в промывочной жидкости и в грунтовой воде. Исследования, проведенные в Канзасе, показали, что электрич. измерения, произведенные при обследовании разреза скважины, находятся в соответствии с силами тока, наблюдающимися в обсадных трубах. Исходя из теоретич. и практич. данных, следует, что борьба с коррозией может вестись путем подгонки солевого содержания промывочной жидкости к среднему солевому составу грунтовых вод в промежутке между нижней частью направляющей трубы и верхней последней эксплуатационной колонной. И. Л.

21326. Коррозия в нефтеперерабатывающей промышленности. II. Гарнер, Хейл (Corrosion in the petroleum industry — II. Garner F. H., Hale A. R.), Petroleum, 1954, **17**, № 12, 440—442 (англ.)

Рекомендуются конструкционные материалы для

XUM

аппаратурного оформления конденсационного процесса и каталитич. крекинга нефтеперерабатывающей пром-сти с точки зрения наибольшей стойкости против коррозии и эрозии. Рассматриваются технология переработки нефти, химикаты и р-рители, применяемые при этих процессах, и решение коррозионных проблем применительно к конкретным условиям воздействия H_2SO_4 и H_3PO_4. Часть I см. РЖХим, 1955, 39259. В. Л.

21327. **Применение теплообменников из алюминиевого сплава для экстракции нефтяных масел фурфуролом.**— (Cas d'utilisation de faisceaux d'echangeur en alliage d'aluminium dans un traitement des huiles au furfurol.—), Bull. Assoç. franç. techniciens pétrole, 1954, № 105, 221—226 (франц.)

Стальные трубки теплообменников, подвергающиеся коррозии и забивке сильноприлипающими отложениями кокса при рабочей т-ре до 200°, были заменены теплообменниками из Al-сплава, которые оказались стойкими. В течение года коэфф. теплопередачи практически не изменился, а затем заметно понизился, потому что трубки все уже забивались слабоприлипающими отложениями кокса. При чистке и ремонте Al-труб наблюдались затруднения. Г. Р.

21328. **Алюминий как кровельный материал.**— (Aluminium as a roofing material.—), Civil and Struct. Engrs Rev., 1955, 9, № 2, 69—73 (англ.)

Отмечается, что коррозионная стойкость кровельного Al выше, чем кровельного материала из Cu, Pb и Zn, особенно в агрессивной атмосфере промышленных центров. Приведены примеры изготовления Al-кровель для зданий. Б. З.

21329. **Коррозия самолетных конструкционных материалов химикатами, применяемыми в сельском хозяйстве. 2. Влияние инсектицидов, гербицидов, фунгицидов и удобрений. Ш р е й б е р** (Corrosion of aircraft structural materials by agricultural chemicals. 2. Effect of insecticides, herbicides, fungicides and fertilizers. S c h r e i b e r C h a r l e s F.), Corrosion, 1955, **11**, № 3, 33—44 (англ.)

Испытания 26 химикатов, нашедших применение в сельском хозяйстве, в отношении их коррозионного и разрушающего действия на конструкционные материалы и защитные покрытия, применяющиеся в с.-х. авиации, показали, что абс. стойкостью по отношению ко всем испытывавшимся химикатам обладает нержавеющая сталь типа 302, а также пластмасса, армированная стеклянным волокном. Монель-металл обладает достаточно хорошей стойкостью. Латунь, Al-сплав и Cr-Mo-сталь в некоторых химикатах были полностью разрушены. Лабор. испытания показали, что большинство из испытывавшихся материалов годно к применению при условии их тщательной очистки после каждого контактирования с химикатами. В отношении громадного большинства химикатов очень хорошие результаты были получены покрытием на основе фурановых смол. Нанесение этого покрытия не вызывает никаких трудностей. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 54067. И. Л.

21330. **Формы коррозии шарикоподшипников. Ш е н к** (Korrosionsformen bei Wälzlagern. S c h e n k O.), Maschinenschaden, 1954, **27**, № 11/12, 151—156 (нем.)

Описаны различные формы коррозионного разрушения шариковых и роликовых подшипников, вызываемого влажным воздухом, потом, остающимся при захвате подшипников руками, морской водой и соединениями Cl, находящимися в смазке. Рассматривается коррозия в зазорах, образующихся между шариками или роликами, контактная коррозия, а также электроэрозионное разрушение, возникающее при нарушении покрытий. Для предотвращения коррозионного растрескивания содержание Cl в смазках на основе Na- или Li-мыл не должно превышать 0,002%. Е. З.

21331. **Опыт хлорирования воды и вопросы коррозии. Г ю н т е р** (Erfahrungsbericht über Chlorung und Korrosion. G ü n t h e r G e r h a r d), Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 1955, 5, № 8, 271—272 (нем.)

Указывается, что предположение о причинах коррозии деталей центробежных насосов, перекачивающих хлорированную воду, в связи с агрессивным воздействием хлора при более тщательном изучении не оправдалось. Причиной коррозионных разрушений металла является наличие H_2S в воде, что требует соответствующих защитных покрытий деталей насосов. П. Ф.

21332. **Коррозия и защита металлов. Т о м а ш о в Н. Д., Щ и г о л е в П. В.** (金屬的腐蝕與保護. Н. Д. 托馬曉夫, П. В. 施果列夫）,科學通報, Кэсюэ тунбао, 1955, № 2, 59—61 (кит.)

См. РЖХим, 1955, 36385.

21333. **Коррозия и защита металлов. Часть II. Р о д ж е р с** (Metal corrosion and protection. Part II. R o g e r s R. R.), Chem. in Canada, 1955, **7**, № 5, 38—41 (англ.)

Рассматриваются коррозионные свойства Fe, Zn, Al и способы их защиты различными покрытиями, а также дается оценка некоторых лабор. методов коррозионных испытаний. Часть I см. РЖХим, 1955, 54060. П. Щ.

21334. **Как бороться с коррозией металлов. Э м е р с о н** (What to do about corrosion. E m e r s o n C h a r l e s), Machinist, 1955, **99**, № 12, 537—552 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 54054

21335. **Коррозия, ее предупреждение и контроль. Т и д е** (Corrosion — Prevention and control. T h i e d e R. C.), Paint Ind. Mag., 1954, **69**, № 1, 31—33 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 22935.

21336. **Химические методы удаления окалины и ржавчины. С т р и т ф и л д** (Chemical methods of descaling and derusting. S t r e a t f i e l d E. L.), Corros. Technol., 1955, **2**, № 1, 23—34 (англ.)

В качестве травильных р-ров рекомендуются: H_2SO_4 5 об.%, т-ра 60—85°; HCl 1—50 об.%, с добавкой замедлителей (тиомочевина, хинолин), т-ра комнатная, H_3PO_4 25 об.% или спец. составы на основе H_3PO_4 с добавлением в-в, улучшающих смачивание в-в для удаления остатков загрязнений, т-ра до 60—85°. После травления промывка в воде не нужна вследствие образования защитной фосфатной пленки. Н. О.

21337. **Снятие окалины с поверхности металлов.**— (Metal Descaling.—), World Refrig., 1955, **6**, № 1, 33—35 (англ.)

Указывается на экономичность метода удаления окалины при помощи обработки в 2%-ном р-ре NaH в расплавленном NaOH, при 350—370°. При этом очищается поверхность всех металлов, кроме тех, которые имеют низкую т-ру плавления, либо взаимодействуют с NaOH. В процессе обработки растворяется только окалина и не разрушается основной металл; скорость процесса очень велика до 1 мин.; процесс протекает без выделения агрессивных и вредных паров; наводороживания также не наблюдается. Описываются различные типы ванн с электрич. нагревом и конструкция генератора NaH. Н. О.

21338. **Очистка поверхности металлов перед лакированием. Ш е й ф е л е** (Die Reinigung der Metalle vor der Lackierung. S c h e i f e l e B e r n h a r d), Dtsch. Farben-Z., 1954, **8**, № 1, 8—18 (нем.)

Обзор способов очистки поверхности металлов от жировых загрязнений, старой краски, ржавчины, окалины различными инструментами, абразивными материалами, песком, водой, огнем и др. Библ. 22 назв. Н. О.

21339. Защита металлических конструкций от ржавчины. Рейнхардт (Rostschutz bei Metallbehältern. Reinhardt Fritz), Dtsch. Weinbau, 1953, **8**, **№ 13**, 328—329 (нем.)

21340. Защита биметаллических соединений. Уилки (Protection of bimetallic junctions. Wilkie A. G.), Corros. Technol., 1955, **2**, № 5, 156 (англ.)

Рассмотрены причины электрохим. коррозии соединений металлов, обладающих различными потенциалами в частности между сталью и Al или его сплавами, а также меры защиты от такой коррозии: предохранение защитными покрытиями места соединения от попадания на него влаги и применение замедлителей коррозии. Б. З.

21341. Металлизационные цинковые покрытия для защиты железа и стали. Холс (Sprayed zinc coatings for the protection of iron and steel. Halls E. E.), Electroplat. and Metal Spraying, 1954, **7**, № 8, 315—317, 319—321 (англ.)

Приводятся данные по адгезии лаков при годичных испытаниях во влажной камере Zn-покрытий, нанесенных методом металлизации и горячим способом. Окраска производилась с применением как воздушной, так и горячей сушки. По сравнению с лаками на основе эфиров целлюлозы лаки на основе синтетич. смол обладали более высокой адгезией. Хроматная пассивация Zn не влияла на адгезию лаков, но препятствовала образованию белого налета на Zn при воздействии влаги. Предыдущее сообщение см. **РЖХим**, 1955, 42068. Е. З.

21342. Эффективная защита от коррозии металлизацией. Хофе (Hochwertiger Rostschutz durch Metallspritzen. Hofe H.), Machinenschaden, 1955, **28**, № 3/4, 2937 (нем.)

Рассматривается коррозия стали в атмосферных условиях, защита от коррозии Zn- и Al-покрытиями (П) различного типа, подготовка поверхности перед нанесением П, измерение толщины П и область применения металлизационных П. Скорость коррозии углеродистой стали SM, покрытой прокатной окалиной, имеет следующие значения (первая цифра означает относительную влажность в %, вторая цифра — скорость коррозии в *г/м²·год*): сухой субтропич. воздух 31; 6; субполярный воздух 74; 55; тропич. сельская атмосфера 74; 90; тропич. морская атмосфера 80; 140; умеренная зона, сельская атмосфера 79; 245; умеренная зона, морская атмосфера 80; 355; США, морская атмосфера —; 190; умеренная зона, промышленная атмосфера 83; 450; США, промышленная атмосфера —; 140; Шеффильд (Англия), промышленная атмосфера 84; 860. Указывается, что при последовательной металлизации Zn и Al или Al и Zn эффективность защиты не улучшается. При эксплуатации изделий в тропиках в сельской атмосфере скорость коррозии Zn составляет ≈ 3 *г/м²·год*, миним. толщина Zn-П равна $\approx 75\mu$. Для улучшения сцепления с лакокрасочными П Zn-П обрабатывают травящим грунтом, состоящим из пассивирующего хроматного пигмента, пленкообразователя и фосфорной к-ты. Отмечается, что металлизация Zn применяется для защиты от коррозии стальных высотных конструкций, шлюзов и судов. Е. З.

21343. Покрытия, полученные методом металлизации. Рейнингер (Sprayed metallic coatings. Reininger H.), Metal Ind., 1954, **84**, № 13, 251—253 (англ.)

Рассматривается технология нанесения покрытий методом металлизации, их свойства и прочность сцепления (ПС). Отмечается, что при прочих равных условиях ПС слоя обусловливается свободной энергией покрываемой поверхности. Применение смеси азота и редких газов вместо сжатого воздуха позволяет избежать образования окисных пленок в покрытии и повысить ПС. Рентгенографическое исследование покрытий из Al, Cu, Mg и Zn установило присутствие Al_2O_3, Cu_2O, MgO и ZnO, в то время как в случае Ni, Sn и Fe окислы не были обнаружены. Библ. 30 назв. Е. З.

21344. Молниеобразные по виду дефекты на оцинкованной жести. Вистер, Хорстман (Blitze auf verzinkten Blechen. Wiester Hans-Joachim, Horstmann Dietrich), Stahl und Eisen, 1954, **74**, № 13, 835—838 (нем.)

Причиной возникновения на поверхности оцинкованной жести дефектов (Д), похожих по внешнему виду на электрич. искру, является несовпадение направления прокатки жести с направлением движения оцинкованных листов между валками. На участках с Д слой Zn имеет шероховатую поверхность. В ряде случаев образуются подтеки Zn, покрытые относительно мелкими «Zn-цветами». Рядом с небольшими кристаллитами могут появиться мелкие пузыри. На микрошлифах установлено, что здесь образуются тонкие «языки» Fe, проникающие в слой Zn и вызывающие его вспучивание. Кроме того, происходит местное обогащение кристаллитами гартцинка. Под «языками» находятся остатки окислов. Следы окислов Fe, остающиеся при травлении, вступают в обменную р-цию с расплавленным Zn с образованием гартцинка и ZnO, в результате чего поверхностное натяжение жидкого Zn настолько возрастает, что Zn собирается в капли. Молниеобразные незначительные Д в виде «Zn-цветов» образуются с двух сторон листа, и обычно им сопутствуют мелкие травильные пузыри. Под такими Д находятся в виде прерывистой цепочки включения окислов, иногда прочно приставшие к поверхности Fe. Причиной образования «Zn-цветов» является скопление на включениях водорода, образующегося при травлении стали. В процессе цинкования происходит выделение скопившегося водорода. При этом образуются центры кристаллизации, обусловливающие возникновение мелкокристаллич. структуры. Е. З.

21345. Современные методы горячего цинкования. Хисамацу (熔融亜鉛めつきの現狀．久松敬弘), 鐵と鋼, Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1953, **39**, № 12, 49—63 (япон.)

21346. Новые усовершенствования в процессе горячего цинкования. Часть I. Мак-Артур, Гейслер, Аптон (New angles for the galvanizing line. Part I. McArthur D. A., Geiszler A. R., Upton John, Jr), Steel, 1954, **134**, № 14, 100—101 (англ.)

Описывается устройство новой линии для непрерывного горячего цинкования. Скорость движения ленты (Л) ≈ 15—91 *м/мин*, ширина Л 460—915 *мм*, толщина 0,3—15 *мм*. Установка состоит из трех секций, работающих независимо от друга. Рассматриваются оборудование секций, процесс сварки Л, плавка Zn в индукционной печи, нанесение Zn-покрытия, устройство для сглаживания поверхности покрытия, намотки и размотки Л и контроль качества покрытия. Е. З.

21347. Горячее цинкование. Часть I. Имхоф (Hot dip galvanizing is a science. Part I. Imhoff Wallace G.), Wire and Wire Prod., 1955, **30**, № 2, 167—170, 233 (англ.)

Рассматриваются этапы развития и основные принципы процессов горячего цинкования. Е. З.

21348. Цинкование. Часть III. Ромеро, Лабарта (Galvanizacion. III parte. Romero Manuel, Labarta Enrique), Ion, 1954, **14**, № 159, 592—598, 607 (исп.)

Описано горячее цинкование изделий с плоской поверхностью, проволоки, литых и штампованных деталей, внутренней поверхности труб, резервуаров и т. п. Часть II см. **РЖХим**, 1955, 36406. А. Г.

ХИМ

21349. **Коррозионная стойкость оцинкованной термодиффузионным способом стали в морской воде.** Буздаков А., Новости нефт. техники. Стр-во и монтаж, 1955, № 4, 3—11

Исследование процесса термодиффузионного покрытия (П) стали (углеродистой и медистой) Zn и испытания на коррозионную стойкость (КС) этих П с толщиной слоя ~40—120 μ в морской воде показали, что изучаемое П увеличивает КС углеродистой стали в 30—44 раза, а медистой с толщиной слоя в 60—160 μ в 25—50 раз в условиях переменного смачивания и в 10 раз при погружении в морскую воду. Интенсивность коррозии медистой стали уменьшается со временем. Отмечено характерное для защищенной медистой стали увеличение КС образца на высоте 0,4 *м* над водой. Установлено также, что в морской воде Zn-термодиффузионные П ведут себя лучше, чем П, полученные электрометаллизацией. В. Л.

21350. **Влияние хлористого кальция на коррозию стальной арматуры в бетоне.** Панфилова Л. И., Козлова Г. А., Бетон и железобетон, 1955, № 1, 33—34

Коррозия (К) стальной арматуры бетона, изготовленного на портландцементе с добавкой 3% $CaCl_2$, проявляется к 28 суткам хранения бетона в водн. или воздушной средах. Добавка 2% $CaCl_2$ практически не вызывает К. Большие добавки хлористых солей (в % от веса воды) $CaCl_2$ 18 + NaCl 5 и $CaCl_2$ 10 + NaCl 5 вызывают сильную К стальной арматуры бетона. Двух- и трехкратная обмазка арматуры жидким стеклом защищает ее от К даже при большой добавке хлористых солей. И. Б.

21351. **Водопроводные трубы для питьевой воды из пластических масс.** Рейнхольдт (Trinkwasserleitungsrohre aus Kunststoffen. Reinholdt W.), Werkstoffe und Korrosion, 1955, 6, № 10, 471—473 (нем.; рез. англ., франц.)

Приводится сравнительная характеристика подземных водопроводных труб из различных материалов; в частности, рассматривается коррозионная стойкость труб к воздействию агрессивного илистого грунта в низменных местностях. Особое внимание уделяется вопросу применение водопроводных труб из полихлорвиниловых термопластич. масс, так называемых «тровидур» и «динадур», в распределительной сети холодной питьевой воды. Приводится технич. характеристика этих материалов: свариваемость, теплопроводность, сопротивление износу и пр. Как пример приводится описание пробной водопроводной линии длиной свыше 200 *м* из труб «динадур» диам. до 24 *мм*, присоединенных к водопроводной сети, питающей жилой дом. Долговечность сети из подобных труб, уложенных в землю, свыше 50 лет. П. Ф.

21352. **Применение пластмассовых покрытий для защиты укладываемых трубопроводов.** Ремон (L'emploi des revêtements plastiques dans la protection des tuyauteries déjà installées. Rémond J.), Rev. prod. chim., 1955, 58, № 1216, 323—327 (франц.)

Описание новых покрытий из пластмасс для защиты внутренней поверхности трубопроводов (Т). Способы очистки Т при помощи различных р-ров, в том числе содержащих замедлители коррозии. Покрытия из различных пластмасс: термопластич. полиэфирных, фурановых, виниловых смол и красок на основе эпоксидных смол. Техника применения красок. Выгоды, получаемые от окраски Т. В. П.

21353. **Пластмассовые трубы для подземных сооружений.** Сеймур (Plastic pipe for underground structures. Seymour Raymond B.), Corrosion, 1955, 11, № 7, 50—55 (англ.)

Рассматриваются условия работы подземных трубопроводов для воды и газа из пластмасс. Из термореактивных смол для подземных трубопроводов применяются эпокси-смолы и полиэфиры. Из термопластов вначале применялась ацетилбутиратцеллюлоза, позднее стала применяться смесь сополимеров стироловых смол и каучука, а также непластифицированный полихлорвинил двух типов. Приводятся данные по стойкости указанных пластмасс в воде, 10%-ном NaOH, 10%- и 70%-ной H_2SO_4, 10%-ной HNO_3, морской воде, бензине, C_6H_6, трихлорэтилене и др. Трубы из пластмасс могут быть изготовлены с усилением их стеклянной тканью путем обертки. Возможна также центробежная отливка труб из пластмассы. Трубы из термопластиков чаще всего изготовляются шприцеванием на спец. оборудовании. Приводятся таблицы основных размеров, веса и допускаемого рабочего давления для полиэтиленовых труб, труб из сополимеров стирола и каучука, полихлорвинила и ацетилбутиратцеллюлозы. В. П.

21354. **Защита поверхностей перед окраской. II. Цветные металлы.** Валлон (Protection des surfaces avant peinture. II. Métaux non ferreux. Wallon Jean), Bâtir, 1954, № 43, 17—18 (франц.)

Подготовка поверхности цветных металлов под окраску заключается в очистке и обезжиривании щелочами или препаратами на основе H_3PO_4 и нанесении подслоя, зависящего от природы металла. Al, Mg и их сплавы обладают плохой сцепляемостью с масляными красками (К), вследствие чего рекомендуются глифталевые К с цинкохроматным пигментом и с низким содержанием масла или синтетич. нитрокраски. К, наносимые на Pb и освинцованное Fe, не должны содержать окисляющиеся сиккативы, соприкосновение которых с Pb вызывает отслаивание покрытия. Для этой цели пригодны быстровысыхающие К на основе хлорированного каучука, винилкаучука, битумов и др. Наилучшие результаты дает подслой на основе бутиралвинила и хромата Zn. Эмали на основе алкилфенольного каучука, полученные при высокой т-ре с тунговым маслом (1 : 1), могут наноситься непосредственно по Pb. Для окраски Zn, оцинкованного Fe, Cu наилучшим подслоем является бутиралвинил; глифталевые К с хроматом Zn также дают хорошие результаты. Цементы и бетоны вызывают омыление масляных К. В этом случае следует применять неомыляемые кумароновые К или хлоркаучук, а также силикатные или цементные К. Нейтр-ция цемента с помощью р-ра фторсиликата Zn и Mg дает лучшие результаты по сравнению с результатами, полученными при применении HCl (к-та). Для окраски гипса следует применять быстровысыхающие эмульсионные К на основе латекса. Дерево защищается путем пропитки разб. К на основе цинковых белил, рекомендуется также предварительная пропитка антисептиками (нефтенат Cu). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 20368. Я. М.

21355. **Коррозионностойкие краски на алюминии.** Андерс (Korrosionsfeste Farbanstriche auf Aluminium. Anders Heinz), Metalloberfläche, 1955, 9, № 6, B85—B87 (нем.)

Рассматриваются вопросы подготовки поверхности изделий из Al и его сплавов перед окраской (обезжиривание, травление, хим. оксидирование, анодирование и др.), способы нанесения различных лакокрасочных покрытий на Al и физ.-хим. и антикоррозионные свойства этих покрытий. П. Щ.

21356. **Уголь и графит как коррозионностойкие материалы. II.** Бёйс (Carbon and graphite as resistant materials (2). Buis M.), Corros. Prevent. and Control, 1955, 2, № 2, 37—40, 58 (англ.)

Рассмотрены вопросы применения угольных блоков для футеровки аппаратуры, работающей в условиях воздействия агрессивных сред. Отмечено отрицательное влияние пропитки изделий из угля и графита смолами

на устойчивость изделий при высокой т-ре. Описаны спец. уплотняющие материалы для башен абсорбции, указано на применение графита в качестве конструкционного материала для изготовления теплообменников. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 8746. Я. Л.

21357. **Коррозия железа в контакте с бензином или керосином и с водным раствором электролита, содержащим добавки хромата калия. Кротов И. В., Хачадурова Т. М.,** Тр. Моск. авиац. ин-та, 1955, вып. 52, 8—11

См. РЖХим, 1956, 5726.

21358. **О причине защитного действия органических ингибиторов коррозии. Баранник В. П., Карепина М. А., Богатырева Е. В., Дегтярева Е. С.,** Уч. зап. Орехово-Зуевск. пед. ин-та, 1955, 1, 157—162

Исследованием защитного действия ионов бензоата на коррозию Fe в воде установлено, что при pH>5,5 Fe не корродирует вследствие образования на металле поверхностной пленки нерастворимого комплекса бензоата, которая препятствует переходу ионов металла в р-р. Защитное действие смеси галоид-ионов с сернокислым диметиланилином при растворении Fe в H_2SO_4 обусловлено образованием поверхностных комплексных соединений, где диметиланилин является комплексным ионом. В. Г.

21359. **Пертехнециат ион (TcO_4^-) как замедлитель коррозии. Картледж** (The pertechnetate ion as an inhibitor of corrosion. Cartledge G. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 9, 2658—2659 (англ.)

Тормозящее действие соединений типа хроматов связывают с наличием внутренней полярности у частиц XO_4^{n-}. Согласно этому представлению все элементы V—VIII групп периодической системы, в том числе Tc в виде иона TcO_4^-, должны обладать свойствами замедлителей коррозии. Действительно обнаружено, что очень малые кол-ва Tc эффективно защищают углеродистую сталь от коррозии в аэрированной дистилл. воде при т-рах до 250°, а при комнатной т-ре образцы не корродировали более 2 лет. Найдено, что замедление коррозии может быть достигнуто в очень жестких коррозионных условиях, причем на 1 *см*² поверхности защищаемого металла удерживается не более $3 \cdot 10^{12}$ атомов Tc. Тормозящее действие зависит от некоторой миним. конц-ии замедлителя коррозии, которая, повидимому, не уменьшается в течение длительного времени. С теоретич. точки зрения представляет интерес тот факт, что ReO_4^--ион не обладает тормозящим действием, хотя его свойства очень сходны во многих отношениях со свойствами TcO_4^--иона. Указывается, что результаты исследования будут вскоре опубликованы подробно. П. Щ.

21360. **Применение замедлителей коррозии для защиты внутренней поверхности трубопровода Гавр — Париж. Венсан-Жено** (Emploi d'inhibiteurs de corrosion interne dans le pipe-line de Haver — Paris. Vincent-Genod J.), Bull. Assoc. franç. techniciens pétrole, 1955, № 112, 405—418 (франц.)

С целью предупреждения внутренней коррозии трубопровода Гавр — Париж применен р-р $NaNO_2$. Кол-во вводимого $NaNO_2$ изменялось от 1,3 ч. на 1 млн. ч. для длинных участков до 0,25 ч. на 1 млн. ч. для коротких участков. Контроль действия замедлителя проводился двояко — по величине коэфф. трения C, рассчитанного при помощи ф-лы Хазена — Вильямса, и по кол-ву выпадающего осадка. Для отбора проб из трубопровода был сделан спец. зонд. Была сделана попытка применения органич. замедлителя — ацетата алифатич. амина, добавляемого в кол-ве 8 ч. на 1 млн. ч. в виде 17%-ного спирт. р-ра. Приводится конструкция прибора, применявшегося для введения р-ра замедлителя в трубопровод. В. П.

21361. **Факторы коррозии и способ защиты игольных изделий при длительном хранении. Несмеянова К. А., Гинцберг С. А.,** Тр. Гос. н.-и. ин-та хим. пром-сти, 1955, № 2, 23—38

Установлена возможность значительного повышения коррозионной стойкости при длительном хранении необезжиренных ручных швейных игл, изготовляемых из проволоки У-7А и имеющих структурно неоднородный поверхностный слой, путем использования летучего замедлителя коррозии (ЛЗК) — моноэтаноламина, насыщ. углекислотой. ЛЗК вносится в бумагу, применяемую для первой обертки пачек из 25 игл, благодаря чему последние в течение долгого срока не подвергаются коррозии. П. Ф.

21362. **Летучий замедлитель коррозии циклогексиламинкарбонат. Кемпбелл** (G. H. C. vapour-phase corrosion inhibitor. Campbell D. A.), J. Brit. Astron. Assoc., 1955, 65, № 6, 248—249, (англ.)

Описывается применение замедлителя коррозии циклогексиламинкарбоната (I) для защиты металлич. деталей телескопов. Металл защищается на расстоянии 75 *см* от места нахождения I. I защищает от коррозии сталь, Al и покрытия из Ag, Cr, Sn и Zn. Длительность эксплуатации Al- и Ag-покрытий увеличивается на 25% и более. В определенных условиях I может вызвать усиленную коррозию Cu, латуни и Mg. В. Г.

21363. **Защита шеек прокатных валков от коррозии. Рабкин М. А., Мартынов И. Г., Романько И. Н., Стукалов М. И., Ященко В. А.,** Сб. науч. тр. Ждановск. металлург. ин-та, 1955, № 3, 246—264

Изучался характер коррозии металла валков, вызываемой морской и жесткой пресной водой. Приводится описание разработанного эффективного метода электрозащиты, практически использованного в работе блюминга, при помощи изготовленного спец. приспособления, прижимающего протектор к шейке валка. Метод показал высокую эффективность и обеспечил продолжительную хорошую защиту валков от коррозии в условиях применения морской воды для их охлаждения. П. Ф.

21364. **Основы коррозионных изысканий. Паркер** (Fundamentals of corrosion surveys. Parker Marshall E.), Petrol. Engr., 1955, 27, № 3, D22-D27 (англ.)

Рассматриваются основные задачи коррозионных изысканий, необходимые при прокладке подземных трубопроводов. Обычно главной задачей в этих случаях является определение величины тока катодной защиты. Эта величина определяется путем устройств временных станций катодной защиты. Для примерного подсчета величины ожидаемого тока следует учесть, что сравнительно новое покрытие I класса из каменноугольной смолы может иметь обнажения металла 1/20—1%, более старое покрытие той же природы 5%—20% и очень плохое покрытие до 50%. Расчет ведут из величины в 21 *ма* на 1 *м*² обнаженной поверхности. В качестве источника тока для временной станции рекомендуется при токе до 1 *а* Mg-лента, при токе от 3 до 4 *а* аккумуляторная батарея и при бо́льших значениях — передвижной сварочный агрегат. В каждой точке должно быть сделано три замера: естественный потенциал (П), П после наложения тока и П поляризации после выключения тока. При выполнении замеров электрод сравнения должен быть помещен непосредственно над трубой. При линии, не покрытой изоляцией, рекомендуется защищать только очаги коррозии. Для опре-

деления мест очагов коррозии рекомендуется метод измерения уд. сопротивления почвы 4-полюсной установкой через каждые 91,5 *м*. В. П.

21365. **Специальные коррозионные проблемы в системах электроснабжения. Авила, Джонс** (Special corrosion problems of electric utility systems. Avila C. F., Jones A. B.), Corrosion, 1955, 11, №7, 19—22 (англ.)

Описаны случаи коррозии (К), наблюдающиеся на электрич. станциях, и способы их устранения. В. П.

21366. **Протекторная защита стальных корпусов судов в морской воде. Дашевский И.,** Морской флот, 1955, № 8, 16—19

Указывается, что износ корпусов морских судов в зависимости от условий эксплуатации составляет от 0,25 *мм* (Балтика) до 0,6—0,8 *мм* (Баренцево море) и в отдельных случаях достигает 2 *мм* и более (Тихий океан) в год. В зоне ватерлинии скорость коррозии 0,5—0,63 *мм* в год. Описывается способ защиты корпусов морских судов от коррозии различными протекторами (Zn, Mg и Mg-сплавом с 6% Al и 3% Zn). В. Г.

21367. **Катодная защита от коррозии с периодической подачей тока и перспективы ее использования на морском флоте. Иванов С. А.,** Науч. тр. Одесск. ин-та инж. мор. флота. Юбилейный вып. М., 1955, 299—306

Обсуждается опыт применения катодной защиты гидротехнич. сооружений от коррозии в морских условиях с периодич. подачей тока. Принцип этого метода заключается в том, что поверхность защищаемого объекта при катодной поляризации покрывается плотной коркой, образующейся из солей морской воды и состоящей из смеси $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$, которая изолирует поверхность металла и тем самым значительно уменьшает скорость коррозии. После образования на защищаемой конструкции солевой корки достаточной толщины катодная защита может осуществляться путем периодич. включения тока, роль которого сводится к восстановлению пленки и защите металла на тех участках, где пленка имеет дефекты (поры, трещины и т. д.); эффективность защиты зависит от плотности тока и длительности его действия. На катодно защищаемых конструкциях процесс обрастания животными и растительными организмами в заметной степени замедляется. Преимуществом периодич. катодной защиты является небольшой расход электроэнергии и анодного материала, возможность осуществления защиты больших объектов от источника тока сравнительно небольшой мощности. П. Щ.

21368. **Практическое применение цинковых анодов для катодной защиты трубопроводов. Траутман** (Praktische Anwendung von Zinkanoden fur den kathodischen Schutz von Rohrleitungen. Trautmann B.), Metall, 1955, 9, № 15/16, 649—651 (нем.)

Описаны условия применения Zn-анодов для катодной защиты в сравнении с Mg-анодами. Указывается, что Zn должен быть высокой чистоты 99,99% или 99,9%. Эффективность Zn-анодов равна 90%, тогда как Mg всего 50%. Приводятся составы рекомендуемых засыпок Zn-анодов для влажной почвы, болотистой и почвы с высоким сопротивлением; необходимые защитные плотности тока для случаев различных покрытий. Так, усиленное покрытие на основе каменноугольной смолы или асфальта или покрытие воском требует защитной плотности тока 0,05—0,25 *ма/м²*, асфальтовая мастика толщиной 12,7 *мм* 0,01—0,05 *ма/м²*, старый асфальт со старой оберткой 0,5—3,5 *ма/м²*, старое красочное покрытие 1—30 *ма/м²*, труба без покрытия 5—50 *ма/м²*. В. П.

21369. **Катодная защита подземных конструкций. Часть 2. Уэйт** (Cathodic protection of underground structures. Part 2. Waite W. Godfrey), Corros. Technol., 1955, 2, № 3, 83—86 (англ.)

Основные положения применения гальванич. анодов, в частности магниевых. Часть 1 см. РЖХим, 1955, 45015. В. П.

21370. **Восстановление корродированных деталей металлической замазкой. Шварц С.,** Мор. флот, 1955, № 10, 30

Для восстановления изъеденных коррозией мест в чугунных деталях механизмов (блоки и рубашки двигателей, улитки центробежных насосов, блоки водяных цилиндров насосов, перемычки конденсаторов и т. п.) эффективно применяется на практике чугунная замазка, изготовляемая из смесей клея БФ-2 и чугунных опилок (могут быть использованы также и Al-опилки). Испытания показали, что подобная замазка противостоит действию морской воды при 120—150°. Приводится краткое описание технологии нанесения указанной замазки на восстанавливаемые детали. П. Ф.

21371. **Метод контроля коррозионного поведения химического оборудования. Еделяну** (Corrosion monitoring for chemical plant. Edeleanu C.), Corros. Technol., 1955, 2, № 7, 204—208 (англ.)

На примере опытной аппаратуры из нержавеющей стали в условиях воздействия р-ров H_2SO_4 указывается на возможность определения момента активного состояния стали путем записи потенциалов в нескольких точках аппарата. Метод может быть использован в промышленных установках. Зная величину потенциала, можно определить опасное, с точки зрения коррозии, поведение аппарата. Указывается, что метод универсален. Требующаяся аппаратура несложна (самопишущие приборы для записи pH р-ров или аппаратура, применяющаяся при катодной защите). И. Л.

21372. **Замечание относительно «перевернутого рельефа» на фотографических иллюстрациях. Демпстер** (Note on «Inverted Relief» in photographic illustrations. Dempster Neil S.), Corrosion, 1955, 11, № 7, 40—42 (англ.)

Указывается, что ошибки в расположении фотографий, изображающих различные виды коррозионных разрушений (точечная коррозия и др.), приводят к неправильному определению характера рельефа поверхности. Углубления кажутся выступами и наоборот. Причиной такого ложного представления является неправильная ориентация иллюстраций по отношению к расположению тени. Образцы с точечной коррозией или коррозией в виде пузырей рекомендуется фотографировать так, чтобы тень падала по направлению к нижнему краю листа. П. Щ.

21373. **Исследование коррозии кадмия и цинка полярографическим методом. Шаталов А. Я.,** Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 9, 944—949

Посредством полярографич. определения ионов металла в р-ре исследована зависимость от pH скорости коррозии Cd и Zn в HCl + KCl и буферных смесях Бриттона в интервале pH 0—4. См. также РЖХим, 1955, 25320. А. Ш.

21374. **Оптическое исследование коррозии серебра парами иода. Коланж, Дюбризе** (Étude optique et enregistrement continu de la corrosion de l'argent par la c vapeur d'iode. Colange Georges, Dubrisay René), C. r. Acad. sci., 1954, 239, № 23, 1629—1631 (франц.)

Изучение коррозии Ag парами J_2 проводилось на Ag-пластинке с отверстием, благодаря которому образующиеся интерференционные кольца Ньютона показывают уменьшение толщины пленки, образующейся от взаимодействий Ag с парами J_2, по мере удаления от отверстия. Скорость изменения толщины пленки обусловливается 2 факторами: скоростью диффузии J_2

в данной точке и скоростью коррозии Ag парами J_2. Пользуясь оптич. методом исследования можно рассчитать скорости каждого фактора в отдельности. Я. М.

21375. Определение свободного хромата калия в антикоррозионном пигменте. Богатырев П. М., Навяжская Э. А., Хим. пром-сть, 1955, № 3, 162—164

Спеканием $K_2Cr_2O_7$ с $BaCO_3$ получают антикоррозионный пигмент $K_2[Ba(CrO_4)_2]$ (I). Под действием атмосферной влаги I распадается с отщеплением K_2CrO_4 (II), который вымывается. Остающийся нерастворимым $BaCrO_4$ обладает защитными свойствами. Предлагается метод определения избытка свободного II, не вошедшего в р-цию при промышленном способе получения I (метод не требует спец. установок). II извлекается безводн. этиленгликолем, образуя колл. р-р, отделяемый центрифугированием от пигмента, который в этиленгликоле не растворяется. II определяется иодометрич. или колориметрич. методом. Я. М.

21376. Устройство для определения pH при катодной защите. Улановский И. Б., Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 5, 621

Описание конструкции спец. прибора для определения pH электролита, находящегося в тончайшем слое у поверхности катодно-поляризуемого металла. Прибор имеет целью облегчить замеры pH при исследованиях процессов катодной защиты. Приведена схема прибора и дано описание методики измерения pH. В. П.

21377. Описание улучшенной камеры для коррозионных испытаний. Хесс (Beschreibung einer verbesserten Korrosionsprüfkammer. Hess W.), Techn. Mitt. PTT, 1955, **33**, № 4, 156—166 (нем., франц.)

Предлагается новая конструкция коррозионной камеры, в которой может быть создан равномерный и однородный по всему объему туман из солевых или других р-ров с высокой степенью дисперсности частичек (0,1—10 μ). Описаны конструктивные особенности камеры. На основе данных коррозионных испытаний различных материалов показано, что основным преимуществом камеры является хорошая воспроизводимость результатов. П. Щ.

21378 К. Коррозия цементов и бетона в гидротехнических сооружениях. Кинд В. В. М.—Л., Госэнергоиздат, 1955, 320 стр., илл. 12 р.

21379 П. Состав для полировки металлов. Бич (Polishing metals and composition therefor. Beach John G.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2711364, 21.06.55

Патентуется процесс полировки поверхности металлич. Zr, содержащего включения карбида циркония, водн. р-ром, содержащим до 50 *г/л* растворимого в воде фторида, 350—600 *см*³ конц. HNO_3 и 175—400 *см*³ 30%-ного р-ра H_2SiF_6 при т-ре 16—30°. И. Е.

21380 П. Способ и оборудование для нанесения покрытия на внутреннюю поверхность контейнера. Расселл (Method and apparatus for applying coating material to the inside of a container. Russell Richard F.) [American-La France-Foamite Corp.]. Пат. США 2676895, 27.04.54

Контейнер (К) закрепляют в опрокинутом положении на вращающейся опоре; на внутреннюю поверхность предварительно нагретого К при постепенном вращении в рабочем положении наносят флюс и разбрызгивают расплавленное Sn, при этом поддерживается повышенная т-ра. Е. З.

21381 П. Оксалатное покрытие хрома и хромовых сплавов (Oxalate coated chromium and chromium alloys.) [Parkerizing-Bonderizing Rustproofing Pty. Ltd]. Австрал. пат. 159630, 3.03.52

Патентуемый способ покрытия Cr и его сплавов, в частности группы сплавов, состоящих из Ni и Cr, заключается в обработке поверхности металла в р-ре, содержащем оксалат Fe и ион Cl. Содержание 2-валентного Fe в р-ре в пределах 0—0,8%, общее Fe∼0,5% при некотором содержании 3-валентного Fe. Ион Cl вводится в таком кол-ве и с таким расчетом, чтобы вызвать хим. взаимодействие р-ра с поверхностью металла. М. Ш.

21382 П. Усовершенствованный процесс фосфатирования (Procédé perfectionné de phosphatation) [Soc. Continentale Parker]. Франц. пат. 1045929, 2.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8899 (нем.)]

К обычному фосфатному р-ру добавляют аминополикислоту или ее соль, напр. диаминотетрауксусную к-ту, или же трипропиламинокислоту. В этом р-ре при фосфатировании не образуется шлама. Пример (в *г/л*): H_3PO_4 18, Zn 6,8, NO_3 14,6, Na_2O 3,6 и Na-соли этилендиаминотетрауксусной к-ты 1. Е. З.

21383 П. Усовершенствованный процесс фосфатирования металлов (Procédé perfectionné de phosphatation des métaux) [Soc. Continentale Parker]. Франц. пат. 1035594, 26.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8899 (нем.)]

Метод состоит в том, что металлы обрабатывают в р-ре, содержащем фосфат Zn и хлораты, весовые соотношения которых составляют: Zn : P_2O_5 = 1 : (2,18—3,7), P_2O_3 : ClO_3 = 1 : 0,8. Т-ра р-ра не превышает 40°. Образуются очень тонкие, но плотные покрытия. Е. З.

21384 П. Электрические кабели с металлической оболочкой без швов (Production of electric cables with seamless sheating of metal) [Osnabrucker Kupfer- und Drahtwerk). Англ. пат. 710858, 23.06.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 10, 456 (англ.)]

Кабели с оболочкой из Al и его сплавов или из стали защищаются от коррозии полихлорвиниловыми покрытиями. Оболочка в виде проволочной брони или оплетки помещается между двумя слоями такого покрытия. Г. Р.

21385 П. Покрытия из пластиков для электрических кабелей с металличесокой оболочкой (Plastic coverings on metal-sheathed electric cables) [Osnabrucker Kupfer- und Drahtwerk]. Англ. пат. 710931, 23.06.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 10, 456 (англ.)]

Полихлорполивиниловые антикоррозионные покрытия для Al и его сплавов или для стали, применяемые для защиты электрич. кабелей, наносятся способом диэлектрич. нагрева, причем ролик служит одним электродом, а оболочка кабеля другим. Пластики укладываются по спирали или в длину. Г. Р.

21386 П. Антикоррозионная краска. Питр, Сароян (Målningsfärg. Pitre A. S., Saroyan J. R.) [American Marine Paint Co.]. Швед. пат. 140806, 16.06.53

Патентуется краска, специально предназначенная для защиты от коррозии или для защиты против обрастания, состоящая из одного пигмента и одного носителя, причем в носитель входит связующее в-во, содержащее клей, который является смесью пленкообразователя и полимера. Последний получается из р-ции смеси одного или нескольких фенолов, одного или нескольких альдегидов, а также катализатора и амортизатора, состоящего из $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$, продолжающейся до исчезновения запаха альдегида; при этом молекулярное соотношение между фенолом (фенолами) и альдегидом (альдегидами) находится в пределах 2,5 : 1 — 0,25 : 1. А. Г.

21387 П. Атмосферные замедлители коррозии. Уоктер, Стилман (Vapor phase inhibitors of corrosion. Wachter Aaron, Stillman Nathan) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 508015, 7.12.54

ХИМ

Предлагаемый метод замедления коррозии металла, обычно корродирующего при соприкосновении с водяным паром, заключается в поддержании вблизи металла газовой атмосферы, содержащей ~3,5—530 *г/м³* нитропропана. Указанная атмосфера после диспергирования в воде образует водн. фазу с pH ~6. Замедление коррозии металла в таких условиях может быть при поддержании вблизи металла газовой атмосферы, содержащей примерно 3,5 или 530 *г/м³* нитропарафина, имеющего 1 или 14 атомов C на молекулу и давление пара ~0,00002 *мм* Hg при 21°. Образуемая, как ранее было указано, водн. фаза имеет pH ~6. В случае необходимости уменьшения коррозии металлич. резервуара (обычно корродирующего при соприкосновении с водяным паром и кислородом), который имеет пространство, заполненное паром, подвешивают в названном пространстве абсорбент (поглотитель), пропитанный нитропарафином, имеющим 1 или 14 атомов C на молекулу и давление пара ≥0,00002 *мм* Hg при 21°. В пространстве с паром создается конц-ия пара 3,5—530 *г/м³*. При диспергировании в воде образуется водн. фаза, имеющая pH ≥6. И. М.

См. также: Теоретич. вопросы 18888, 18889. Защита от коррозии 20726, 20736, 20737, 20747, 20856, 20863, 20920

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

21388. **АХЕМА XI — обзор химической техники. I.—** (ACHEMA XI — Heerschau der chemischen Technik (I).—), Prakt. Chem., 1955, 6, № 9, 241—247 (нем.)

Приведена характеристика оборудования и контрольно-измерительных приборов, применяемых в хим. пром-сти ФРГ. Н. Б.

21389. **Аналогии как средство исследования процессов. Джонсон** (Analogs as aids in process studies. Introduction. Johnson Ernest F.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 3, part 1, 396—397 (англ.)

Во всех случаях, когда математич. ур-ния, описывающие течение двух процессов, одинаковы, то один процесс является аналогом другого и может быть использован для его изучения. Таким образом, напр. процессы тепло- и массопередачи, гидродинамич. и электрич. процессы, описываемые ур-ниями Лапласа и Пуассона, могут служить взаимно в качестве аналогов. С. К.

21390. **Теория полива и ее практическое применение. (О толщине слоя жидкости, остающейся при стекании с вертикальной стенки или уносимой движущейся стенкой). Дерягин Б. В., Леви С. М.,** Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 11, 1914—1930

21391. **Ламинарное течение суспензий в трубах. Старки** (The laminar flow of suspensions in tubes. Starkey T. V.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, 6, № 1, 34—37 (англ.)

В соответствии с предлагаемым механизмом ламинарное течение суспензий (С) или р-ров высокомолекулярных соединений (ВМС) в трубах рассматривается как совокупность движения слоев р-рителя (или жидкой фазы С) относительно друг друга вдоль оси трубы и вращательного движения частиц или макромолекул, движущихся также вдоль оси трубы. Механизм устанавливает отношение, согласно которому уд. вязкость разб. С (или ВМС) прямо пропорциональна числу частиц (или макромолекул) при постоянных линейных размерах (факторах формы) вихрей. Ур-ния Эйнштейна, Штаудингера и Хьюгенса рассматриваются как частные случаи, в которых форма частиц предполагается соответственно сферич., диско- и стержнеподобной. Зависимость между вязкостью η и конц-ней n ВМС дается в виде ур-ния: $\eta = an + bn^2$, где a и b — постоянные ур-ния. Определение ориентации частиц или макромолекул значительной длины показало, что они по длине располагаются нормально к оси вращения и при этом образуются дископодобные вихри. Таким образом ур-ния Штаудингера и Хьюгенса, устанавливающие зависимость между вязкостью и молекулярным весом ВМС, представляются неудовлетворительными, поскольку в них не учитывается влияние фактора формы. Несмотря на отсутствие колич. зависимости между вязкостью и градиентом скорости течеия С и ВМС, предположенный механизм течения С и ВМС подтверждается эксперим. данными. Н. К.

21392. **Пластическое течение через кольцевую трубу, ограниченную двумя концентрическими цилиндрами. Мори, Ототакэ** （二重管の塑性流動．森芳郎，乙竹直），化學工學， Кагаку когаку, Chem. Engng, 1953, **17**, № 6, 224—229 (япон.; рез. англ.)

Напряжение в совершенно пластичном теле Бингхема можно рассматривать как результирующую напряжения в совершенно упругом теле и напряжения в вязкой ньютоновской жидкости. Такое предположение приводит к дифференциальному ур-нию пластич. течения. Для проверки ур-ния были поставлены опыты по изучению пластич. течения через трубу кольцевого сечения, ограниченную двумя концентрич. цилиндрами. Приведена теоретич. ф-ла для определения объемной скорости потока через трубу указанного сечения, получившая эксперим. подтверждение в проведенных опытах. Е. Х.

21393. **Новые сведения по вопросу о трении в трубах. Липке** (Neue Erkenntnisse zur Frage der Rohrreibung. Lippke Max), Bautechnik (Berlin), 1955, **32**, № 8, 264—267 (нем.)

Для турбулентного одномерного потока в любой его области, имеющей практич. значение, может быть подобрана система координат, в которой соблюдается квадратичный закон сопротивления (квадрат коэфф. трения λ^2 постоянен) и скорость потока может быть выражена как линейная функция корня квадратного из относительной потери напора. Эксперим. данные Никурадзе, Якоба и Эрка укладываются на пучок прямых $v = -0{,}4 + m\sqrt{i}$. Коэфф. m зависит от диаметра и свойств жидкости, определяемых т-рой. Для течения в гладких и шероховатых трубах действуют одинаковые закономерности, если эти закономерности выражаются в виде функции абс. шероховатости стенок трубы. С. К.

21394. **Коэффициенты трения при движении воздуха по цилиндрическим трубам при глубоком вакууме. Бонет, Стинсон** (Fanning friction factors for air flow at low absolute pressures in cylindrical pipes. Bohnet W. J., Stinson L. S.), Trans. ASME, 1955, **77**, № 5, 683—692 (англ.)

Измерена потеря напора при ламинарном режиме (числа Re = 50—1000) в вакуумных трубопроводах диам. 152,4—457,2 *мм* при остаточном давлении от 50 μ до 1 *мм* рт. ст. Коэфф. трения f оказались выше расчетных на 50—100%. Отмечается неожиданность

XUM

такого увеличения, так как учет свободного молекулярного движения должен был бы уменьшить f по сравнению с его значениями, вычисленными по ф-ле $f = 16/\mathrm{Re}$. Предположение о том, что потеря напора увеличилась из-за наличия отводов на коллекторах, в которых производились измерения, было опровергнуто прямым экспериментом на модели. Отмечается значительный разброс опытных данных, объясняемый трудностями точного замера давлений; однако, несмотря на это указывается, что опытные значения f, приведенные на графике, могут служить для надежного определ. потери напора в аналогичных условиях. С. К.

21395. **Переходные явления в трубопроводах круглого и кольцевого сечения. Пренгл, Ротфус** (Transition phenomena in pipes and annular cross sections. Prengle R. S., Rothfus R. R.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 3, part 1, 379—386 (англ.)

Изучались условия перехода ламинарного режима движения жидкости в турбулентный на установке, состоявшей из прозрачного круглого или кольцевого трубопровода (Т), снабженного устройством для впуска тонкой струи краски. Опыты проводились с водой, имевшей постоянную т-ру. В круглых Т (диам. 28,4 и 41,0 *мм*) первые признаки нарушения ламинарности (волнообразность струи краски вдоль оси Т) отмечались при числе Рейнольдса равном 1225 ± 40. С возрастанием Re ламинарная зона оттеснялась к стенке Т, и при $\mathrm{Re} = 2100$ появлялся первый вихрь. В трубах кольцевого сечения (при отношениях внешнего и внутреннего радиусов $r_2 : r_1 = 1{,}8 - 24{,}8$) первое нарушение ламинарности отмечалось при $\mathrm{Re} = 700 \pm 50$ (в зоне максим. скорости). Число Re определялось по формуле $\mathrm{Re}_k = (4 \cdot R_{\mathrm{H}_2} V \rho)/\mu$, где V — средняя скорость, $R_{\mathrm{H}_2} = (r_2^2 - r_m^2)/2r_2$ — условный гидравлич. радиус, причем r_m — радиус точки с наибольшей локальной скоростью жидкости относительно геометрич. оси Т, ρ и μ — плотность и вязкость жидкости. При числах $\mathrm{Re}_k = 700 - 2200$ волнообразное движение распространялось, оттесняя ламинарную зону к стенке, и при $\mathrm{Re}_k = 2200{-}2300$ образовывался первый вихрь. С. К.

21396. **Распределение размеров капель при разбрызгивании из сопел. Тернер, Моултон** (Drop-size distributions from spray nozzless. Turner G. M., Moulton R. W.), Chem. Engng Progr., 1953, **49**, № 4, 185—190 (англ.)

Исследован процесс разбрызгивания под давлением расплавленных бета-нафтола и бензойной к-ты при помощи конич. сопел с тангенциальным вводом жидкости и установлены эмпирич. закономерности распределения размеров капель, получаемых при разбрызгивании. В. Ж.

21397. **Электрическая очистка газа в промышленности. Мидзукоси** (微粒子取扱工業における高壓靜電氣力應用裝置の利用 . 水越敏太郎), 化學工業 Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, **6**, № 6, 516—523 (япон.)

Обзор. Ю. С.

21398. **Улавливание и использование промышленных пылей. Вейсс** (Captación y recuperación de polvos industriales. Weiss A. G.), Tecnica e industria, 1954, **32**, № 481, 1408—1410 (исп.)

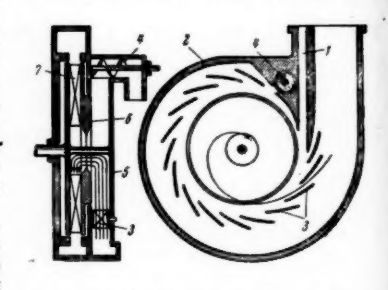
Излагаются общие сведения о промышленных выбросах пыли в атмосферу, санитарных и экономич. факторах, связанных с проблемой очистки воздуха от пыли. Перечислены существующие механич. и электрич. методы улавливания пыли. Кратко описано устройство батарейных циклонов и даны примеры их установки для улавливания распыленного нефтяного кокса и для других целей. Приведены графики зависимости эффективности циклонов от их диаметра и размеров частиц пыли. Ю. С.

21399. **Золоуловители, работающие при высоких давлениях и температурах. Иеллотт, Бродли** (Fly ash separators for high pressures and temperatures. Yellott J. I., Broadley P. R.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 5, 944—952 (англ.)

Описаны результаты испытаний циклонных элементов различных типов (преимущественно с завихрителями). Испытания проводились с целью разработки эффективной конструкции золоуловителя, устанавливаемого перед локомотивной газовой турбиной для предотвращения эрозионного износа лопаток турбины проходящими сквозь нее крупными твердыми частицами золы и несгоревшего угля (при работе турбины на битуминозном угле). Условия работы золоуловителя: давл. до 5 *ата* и т-ра до 700°. Даны описания испытательного стенда, методики опытов и аналитич. определений. Приведены результаты улавливания пыли различного происхождения и гранулометрич. состава в диапазоне т-р газа 24—600° и перепадов давл. 50—250 *мм* вод. ст. Установлено, что при перепаде давл. 75 *мм* вод. ст., с изменением т-ры от 24 до 600°, степень улавливания пыли падает с 95 до 87%. При таких же изменениях т-ры начальные конц-ии пыли в газе в пределах от 1,15 до 7,75 *г/м³* не оказывают влияния на степень улавливания пыли. Чтобы сохранить степень улавливания пыли 95% (полученную при 24°) в условиях повышения т-ры до 600°, перепад давления оказалось необходимым увеличить с 75 до 254 *мм* вод. ст. Ю. С.

21400. **Спиральный воздушный сепаратор «Микроплекс» — новое устройство для четкого разделения частиц по крупности. Румпф, Кайзер** (Der Mikroplex-Spiralwindsichter, eine neue Einrichtung zur scharfen Korntrennung. Rumpf H., Kaiser F.), Fette und Seifen, 1954, **56**, № 3, 180—187 (нем.)

В спиральном воздушном сепараторе (С) происходит разделение на фракции твердых частиц при помощи центробежных сил.



Аэрозоль движется в сепараторе по спиральным траекториям от периферии к центру; при этом равновесие между силами сопротивления воздуха и центробежными силами возможно лишь для частиц определенного размера r_K. Меньшие частицы ($r < r_K$) увлекаются потоком к центру С, более крупные ($r > r_K$) отбрасываются к периферии. Через вертикальный канал *1* в неподвижном улитообразном корпусе *2* (см. рис.) дисперсное в-во поступает к направляющим спиральным лопаткам *3* и смешивается с воздухом, который всасывается через тангенциальный канал корпуса в рабочую полость С и обтекает лопатки. При движении образующегося аэрозоля к центру С малые частицы ($r < r_K$) остаются взвешенными, а крупные ($r > r_K$) попадают в щель на периферии корпуса и отводятся наружу шнеком *4*. Торцевые стенки *5* и *6* С вращаются со скоростью, равной средней окружной скорости воздуха. Вращением стенок устраняется вредное влияние заторможенных пограничных слоев и повышается полнота разделения. На одном валу с торцевыми стен-

ками укреплено рабочее колесо 7 вентиляторного типа, которое просасывает воздух через С, отсасывает очищ. аэрозоль через центральное отверстие и нагнетает его в пылеотделитель для отделения оставшихся взвешенных мелких частиц. Уплотнение щелей между ротором и корпусом достигается продувкой чистого воздуха. Граница разделения регулируется изменением угла наклона лопаток при помощи рукоятки. Выпускаются три модели горизонтальных С с диам. рабочей полости 132, 400 и 800 *мм*; диапазон границы разделения составляет соответственно 2—15, 8—30 и 10—40 μ. Производительность: 50—300, 500—2500 и 1200—6000 *кг/час*. У вертикальных моделей производительность значительно выше. С такого типа применяются при произ-ве формацевтич. в-в, красителей, инсектицидов, металлич. порошков, пищевых продуктов и других. В. Д.

21401. Движение потока сквозь сжимаемые пористые среды. Влияние пористости и формы частиц на константы Козени — Кармана. Уилли, Грегори (Fluid flow through unconsolidated porous aggregates. Effect of porosity and particle shape on Kozeny — Carman constants. Wyllie M. R. J., Gregory A. R.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 7, 1379—1388 (англ.)

Проведена эксперим. проверка значений константы $k = k_0 (L_e/L)^2$ в ур-нии Козени—Кармана для определения проницаемости пористых сред (ПС), где k_0 — фактор формы, L — геометрич. длина ПС в направлении движения потока, в *см*, L_e — средняя эффективная длина пути потока в ПС, в *см*. Опыты проводились в аппарате диам. 127 *мм* со слоем твердых частиц однородной геометрич. формы (шары, кубики, цилиндры) на масле, воде и водн. р-ре глицерина. Подтверждено, что k является параметром, зависящим от пористости слоя и формы частиц, и в соответствии с указанием Кармана k_0 имеет величину 2,0—3,0, в среднем 2,5. Последняя величина может быть принята постоянной для частиц неправильной формы. Указанные выше значения константы k могут быть получены на основе измерений электрич. сопротивления ПС и определения фактора извилистости, выражаемого предпочтительно произведением $\varepsilon^2 F^2$, где ε — пористость ПС, F — фактор сопротивления. Л. Х.

21402. Причины, влияющие на качество разделения в современных центрифугах.— (Invloeden op de ontrominsscherpte van moderne centrifuges.—), Zuivel, 1955, 60, № 5, 84—85, 87—88 (фламанд.)

21403. Гидроэкстракция. Часть VII. Остаточная влажность осадков в центрифугах. Харуни, Сторроу (Hydroextraction. VII. Residual moisture in whizzed cakes. Haruni M. M., Storrow J. Anderson), Chem. Engng Sci., 1953, 2, № 5, 203—212 (англ.)

Опыты по изучению влияния угловой скорости и величины поверхностного натяжения на остаточную влажность в осадках тонкоизмельченных материалов (мел, маисовый крахмал, кизельгур) проводились в центрифуге с диам. 225 *мм*. Методика первой серии опытов заключалась в том, что образованный на стенках центрифуги осадок выдерживался под водой в течение 15 мин. при числе оборотов центрифуги (n) 900—1000 в 1 мин. (и выше), после чего отбиралась проба осадка в различных участках по высоте и толщине его слоя. Во второй серии опытов осадок выдерживался под водой при постепенном увеличении n, после чего подача воды прекращалась и осадок обезвоживался при различных n; обычно уже в течение 12 мин. устанавливалась постоянная влажность осадка. Для изучения влияния величины поверхностного натяжения помимо воды употреблялся водн. р-р «Типола». Влагосодержание влажного осадка (R) и остаточное (R_c) выражалось в процентах к весу сухого в-ва. В первой серии опытов R повышалось на 10—15% в верхних слоях осадка и проходило через максимум по толщине слоя. То же наблюдалось во второй серии опытов для R_c. Для крахмала и кизельгура R не зависело от n, а для мела понижалось на 20% при увеличении n от 1000 до 2500 об/мин. Зависимость R_c от n показана графически. Добавление «Типола» уменьшало R_c, но не влияло на характер кривых обезвоживания. При обезвоживании осадка центрифугированием должна удаляться влага, заполняющая поры между частицами, и остаточное влагосодержание определяется количеством влаги, удерживаемой частицами осадка. Выразить общим ур-нием зависимость между R и n, исходя из известных величин центробежной силы и поверхностного натяжения, не представляется возможным вследствие уплотнения частиц осадка. В ряде случаев, когда угловая скорость при обезвоживании осадка была меньшей, чем при его формовании (в связи с чем можно было ожидать незначительного изменения его пористости), кривые обезвоживания в координатах $(R - R_m) - n$ могут быть представлены эмпирическим ур-нием: $R - R_m = C\,(n_m - n)^x$, где R_m — миним. влагосодержание при максим. числе оборотов n_m, C — постоянная, зависящая от природы осадка. Часть VI см. РЖХим, 1955, 48027. Н. К.

21404. Поверхность фазового контакта при перемешивании двух жидкостей и жидкости с газом. Вермьюлен, Вильямс, Ланглуа (Interfacial area in liquid-liquid and gas-liquid agitation. Vermeulen Theodore, Williams Gael M., Langlois Gordon E.), Chem. Engng Progr., 1955, 51, № 2, F85 — F94 (англ.)

Изучено влияние физ. свойств в-в, объемной доли дисперсной фазы и скорости вращения мешалки на величину контактной поверхности при перемешивании двух несмешивающихся жидкостей, а также жидкости и газа. Опыты проводились с 17 различными жидкостями, воздухом, гелием и фреоном-12. Достигаемая степень дисперсности (выражаемая через уд. контактную поверхность A, *см²/см³* или средний диаметр капель или пузырьков дисперсной фазы d, *см*) определялась фотоэлектрич. методом. Все опыты выполнены под атмосферным давлением и при 20°. Для систем жидкость — жидкость по данным опытов d менялся в пределах 0,003—0,1 *см*, для систем газ — жидкость $d = 0{,}1$—0,5 *см*. Рассмотрено влияние следующих факторов: поверхностноактивных в-в; коалесценции капелек или пузырьков дисперсной фазы в зонах, удаленных от лопастей мешалки; несовершенства перемешивания; скорости вращения; ширины лопастей мешалки W; поверхностного натяжения σ; вязкости μ; плотности ρ; объемной доли дисперсной фазы φ. На основании обработки опытных данных с помощью безразмерных критериальных комплексов получены соотношения, определяющие d и A. Для систем жидкость—жидкость: $N^2 (d)^{5/3} (L)^{4/3} \rho' \sigma^{-1} (f_\varphi)^{-5/3} = 0{,}016$; $A = 72\, N^{1,2} L^{0,8} \times L^{0,8} \rho'^{0,6} \varphi \sigma^{-0,6} \varphi$, где: N — скорость вращения мешалки, об/сек; L — диаметр лопастей мешалки, *см*; ρ' — эффективный уд. вес, *г/см³* ($\rho' = 0{,}6\rho_d + 0{,}4\rho_c$, где ρ_d, ρ_c — уд. вес дисперсной и сплошной фаз); f_φ — отношение d в условиях опыта и при $\varphi = 0{,}1$. Для систем газ — жидкость: $N^{1,5} d L \rho_c^{0,5} \mu_D^{0,75} \sigma^{-1} f_\varphi^{-1} \mu_c^{-0,25} = 4{,}3 \cdot 10^{-3}$ и $A = 1400 N^{1,5} L \rho_c^{0,5} \mu_D^{0,75} \varphi \sigma^{-1} \mu_c^{-0,25} f_\varphi$, где μ_D и μ_c — вязкость дисперсной и сплошной фаз, *г/сек·см*. Массообмен в подобных системах включает следующие этапы:

XUM

1) массоотдачу со стороны сплошной фазы к поверхности раздела; 2) хим. р-цию на поверхности раздела или перенос в-ва через эту поверхность; 3) массоотдачу со стороны дисперсной фазы от поверхности раздела. Предложены ур-ния, определяющие скорость переноса в-ва в условиях, когда контролирующим является сопротивление на каждом из трех указанных этапов. Ю. П.

21405. Испытания фреоновых компрессоров 2ФВ-4/4,5 и 2ФВ-4. Я к о б с о н В., Холодильн. техника, 1955, № 3, 7—11

Установлено, что рабочие коэфф. фреонового компрессора 2ФВ-4/4,5 имеют максим. значение при скорости газа в седле нагнетательного клапана, равной 30—45 *м/сек*, и уменьшении вредного пространства до 2—2,5%. Рекомендуется в других фреоновых компрессорах обеспечить такую же скорость в отверстиях нагнетательных клапанов (уменьшить диаметр отверстий или их число). При более высоких скоростях или при вредном пространстве 2% влияние дроссельных потерь для малых фреоновых компрессоров становится решающим. Опытами показано, что при одинаковом объеме, описанном поршнями, и прочих равных условиях увеличение хода поршня улучшает объемные и энергетич. коэфф. компрессора. Ю. П.

21406. Исследование эжектирующих свойств стекающей жидкостной пленки. М а з ю к е в и ч И. В., Теплоэнергетика, 1955, № 7, 53—55

Взаимодействие поверхности пленки конденсата с примыкающим к ней парогазовым слоем определяет интенсивность теплообмена в конденсаторах. Для изучения процесса конденсации пара из парогазовой смеси проведено исследование эжектирующих свойств стекающей жидкостной пленки в модельной установке при постоянной скорости стекания пленки воды по стальной вертикальной трубке диам. 18 *мм* и длиной 830 *мм*. Установлено, что кол-во воздуха, увлекаемого поверхностью движущейся жидкости, зависит от поверхности соприкосновения, скорости движения на поверхности жидкой пленки и от теплообмена между поверхностью пленки и окружающей средой. Возникающая при теплообмене подъемная сила оказывает существенное влияние на эжекцию воздуха при малых расходах стекающей пленки в виде воды. Для определения кол-ва воздуха $Q_{возд}$, увлекаемого поверхностью жидкостной пленки при отсутствии теплообмена между ними, предложена ф-ла: $Q_{возд} = 3{,}2\,(\gamma_в/\mu_в)^{1/6}\,(H\nu_{возд})^{1/2}\,(Q_в/\pi D)^{1/3}$, где $\gamma_в$ и $\mu_в$ — уд. вес и вязкость воды, D и H — диаметр и высота трубки, $\nu_{возд}$ — кинематич. вязкость воздуха, $Q_в$ — расход воды. Результаты исследования могут быть использованы при изучении скрубберного процесса и поверхностного испарения движущейся жидкости. В. Р.

21407. Капельная конденсация на металлических поверхностях. Х а м п с о н (Dropwise condensation on a metal surface. A study of its durability. H a m p s o n H.), Engineering, 1955, **179**, № 4655, 464—469 (англ.)

Экспериментальное исследование условий образования и длительности сохранения режима капельной конденсации (КК) на металлич. поверхностях (П) показало, что для получения устойчивой и длительной КК П должна покрываться спец. агентами (промоторами), которые представляют собой маслянистые жидкости, наносимые тонкой пленкой с помощью р-рителей. Установлено, что при всех условиях смеси промотирующих агентов вызывают более длительную КК, чем индивидуальные жидкости. Из исследованных промоторов лучшей оказалась смесь олеиновой к-ты и легких смазочных масел. На длительность КК оказывает влияние чистота обработки П; во всех случаях на полированной П достигается более длительная КК. Присутствие небольших кол-в неконденсирующихся газов резко увеличивает длительность КК; так добавка к пару 0,1% N_2 по весу увеличивает длительность КК на латунной П, покрытой олеиновой к-той, от 2 час. до 7 суток. В условиях КК осуществлены тепловые нагрузки до 950000 *ккал/час·м²*. А. Р.

21408. Расчетное уравнение для определения коэффициентов теплоотдачи при кипении жидкостей. Р ы ч к о в А. И., П л а н о в с к и й А. Н., Хим. пром-сть, 1955, № 5, 31—34

Предложен приближенный метод вычисления коэфф. теплоотдачи α_k при кипении жидкостей при различных давлениях P и тепловых нагрузках $q > 5000$ *ккал/м²·час*. Из условия подобия температурных полей в кипящих жидкостях выведен неопределяющий эбулиоскопич. критерий $E_s = \alpha E/q$, являющийся функцией определяющих процесс критериев: приведенного давления $P/P_{кр}$ и относительной тепловой нагрузки $q/q_{кр}$. Обработан обширный эксперим. материал по кипению 17 жидкостей и построен обобщенный график в системе координат $E_s(q/q_{кр})^{0,25} - P/P_{кр}$, на основании которого предложено простое расчетное ур-ние для определения коэфф. теплоотдачи $\alpha: E_s = 0{,}19(q/q_{кр})^{-0,25} \times (P/P_{кр})^{0,33}$, пригодное для чистых жидкостей и их смесей в области давлений $P \leqslant 0{,}35 P_{кр}$. В приведенных выражениях q — тепловая нагрузка, $q_{кр}$ — крит. нагрузка при переходе от пузырчатого кипения к пленочному $P_{кр}$ — крит. давление и E — эбулиоскопич. константа кипящей жидкости. А. Р.

21409. Влияние поверхностного натяжения и вязкости на условия теплообмена при кипении воды. А в е р и н Е. К., К р у ж и л и н Г. Н., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 10, 131—137

Исследовано влияние поверхностного натяжения σ и вязкости μ на коэфф. теплоотдачи α при кипении воды в большом объеме. σ воды изменялось от $6 \cdot 10^{-3}$ до $2{,}9 \cdot 10^{-3}$ *кг/м* растворением в ней до 2,5 вес. % изоамилового спирта; описана методика измерения σ воды и р-ров. Найдено, что с уменьшением σ в указанных пределах α возрастает от $15{,}5 \cdot 10^3$ до $19{,}8 \times 10^3$ *ккал/м²·час·град* (при тепловой нагрузке $q = 2 \cdot 10^5$ *ккал/м²·час*), т. е. изменение α пропорционально $\sigma^{-0,333}$. При всех значениях σ справедлива ф-ла $\alpha = A \cdot q^{0,7}$, причем A зависит от σ. С уменьшением σ крит. тепловая нагрузка $q_{кр}$ уменьшается от $1{,}27 \cdot 10^6$ до $1{,}04 \cdot 10^6$ *ккал/м²·час*, т. е. приблизительно пропорциональна $\sigma^{0,25}$. Вязкость воды μ изменялась растворением в ней свекловичного сахара и колебалась от $28{,}8 \cdot 10^{-6}$ до $340{,}7 \cdot 10^{-6}$ *кг·сек/м²*, т. е. в 11,8 раз; найдено, что изменение α пропорционально $\mu^{-0,45}$ и $q_{кр}$ приближенно пропорционально $\mu^{-0,2}$. С учетом найденных зависимостей α от σ и μ из ранее установленного соотношения между критериями подобия для кипения жидкости в большом объеме (Кружилин Г. Н., Изв. АН СССР, Отд техн. н., 1948, № 7; 1949, № 5) получена расчетная ф-ла для определения $\alpha: \alpha = 6{,}9 \cdot 10^{-3} \lambda^{0,75} q^{0,7} (\mu^{0,45} C^{0,12} T_s^{0,37})^{-1} [\gamma'' r (\gamma' - \gamma'')^{-1}]^{0,033} \times (\gamma'/\sigma)^{0,333}$ *ккал/м²·час·град*, где λ, C, r и T_s — теплопроводность (*ккал/м·час·град*), теплоемкость (*ккал/кг·град*), теплота испарения (*ккал/кг*) и т-ра кипения жидкости, γ' и γ'' — плотность жидкости и ее паров (*кг/м³*). А. Р.

21410. Скорость затвердения. К о к р а н (An investigation of rate of solidification. C o c h r a n D a-

v i d L.), Refrig. Engng, 1955, **63**, № 8, 49—56, 92, 94 (англ.)

Скорость затвердевания охлаждаемой жидкости определяется дифференциальным ур-нием $\nabla^2 T = (1/a) \times (\partial T / \partial \tau)$ (где ∇^2 — оператор Лапласа, a — коэфф. температуропроводности, T — т-ра и τ — время), к которому присоединяются краевые условия, включающие скрытую т-ру плавления, коэфф. конвективной теплопередачи на границе раздела и др. Рассмотрены известные решения приведенного ур-ния, которые, однако, не удовлетворяют требованиям практики, так как включают ограничения, не встречающиеся в реальных условиях. Дано приближенное решение, построенное на более общих представлениях, применительно к цилиндрич. и сферич. телам. Ю. П.

21411. **Теплообмен в противотоке. Радченко И. И.**, Науч. тр. Днепропетр. металлург. ин-та, 1955, № 33, 276—284

Дано приближенное аналитич. решение задачи нагрева тел конечной теплопроводности в туннельных печах (ТП) в условиях противотока с учетом тепловых потерь. Выведен закон изменения средней т-ры кирпича и т-ры газа по длине зоны нагрева ТП, где водяной эквивалент потока дымовых газов $W_г$ больше водяного эквивалента потока кирпича $W_к$. Предложен метод расчета теплового и температурного режимов в зоне нагрева ТП. Для облегчения расчетов некоторые решения представлены в графич. форме. А. Р.

21412. **Точность и надежность экспериментально определяемых коэффициентов теплопроводности. Каммерер** (Genauigkeit und allgemeine Gültigkeit experimentell bestimmter Wärmeleitzahlen. C a m m e r e r W a l t e r F.), Allgem. Wärmetechnik, 1953, **4**, № 10, 209—214 (нем.)

Точность эксперим. определения коэфф. теплопроводности изоляционных материалов при лабор. и производственных измерениях составляет ∼3 и 5% соответственно. Анализируется влияние различных факторов (перепад т-р, плотность материала, наличие швов и т. д.) на точность определения коэфф. теплопроводности. Р. Г.

21413. **Исследование пористых теплоизоляционных материалов. Топпер** (Analysis of porous thermal insulating materials. T o p p e r L e o n a r d), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 7, 1377—1379 (англ.)

Теоретически рассмотрен вопрос о влиянии пористости ε на суммарный коэфф. теплопроводности $\lambda_{эф}$ теплоизоляционных материалов (ТМ). Сделаны следующие допущения: 1) материал полностью непрозрачен; 2) тепло передается только теплопроводностью в теле ТМ, а также теплопроводностью и радиацией в газовых включениях; вследствие относительно небольшой величины пор теплопередача конвекцией в газе исключается; 3) коэфф. излучения твердой поверхности, ограничивающей объемы пор, равен единице. Рассмотрены два предельных случая, когда поры имеют форму правильных кубов и сфер; отмечено, что для сильно пористых материалов форма пор не сказывается на их свойствах. Установлено, что с возрастанием ε эффективное термич. сопротивление материала $1/\lambda_{эф}$ растет сначала медленно (до $\varepsilon \approx 0,5$), но затем — быстро. Доля тепла, передающегося через ТМ путем радиации, определяется не только пористостью ε, но и числом газовых включений N: с увеличением N термич. сопротивление ТМ возрастает. А. Р.

21414. **Упрощенный метод определения размеров теплообменников для газов. Девор** (Simplified method for sizing gas heat exchangers. D e v o r e A.), Chem. Engng (N. Y.), 1953, **60**, № 7, 187 (англ.)

Обычные ур-ния для определения коэфф. теплоотдачи h, *ккал/час м² град*, и потерь давления ΔP, *кг/м²*, при движении газов в межтрубном пространстве кожухотрубных теплообменников могут быть упрощены, если учесть, что для большинства газов $\Pr \approx 0,78$ и вязкость $\mu \approx 0,02$ *спуаз* и они мало меняются с т-рой и давлением. Для пучка трубок, расположенных в шахматном порядке, при отношении шага P к диаметрам трубок D_0 в пределах 1,25—1,5 рекомендуется ур-ние $h = 14 C_p G_c^{0,6} / D_0^{0,4}$. Для коридорного размещения трубок h составляет 80% от подсчитанного по приведенной ф-ле, а для трубок с мелкой нарезкой —70%. Потери напора вследствие трения потока могут быть определены по ур-нию $\Delta P = 7,6 \cdot 10^{-7} G_c^{1,8} N_R / (\rho D_0^{0,2})$. Местные потери в отверстиях перегородок многоходовых теплообменников подсчитываются по ур-нию $\Delta P_{NF} = G_b^2 \times N_B / 98000\rho$. В этих выражениях G_c и G_b — весовые скорости в наименьшем сечении прохода газа между трубками и в отверстиях перегородок, *кг/м² сек*; N_R и N_B — число рядов трубок и число перегородок; ρ — плотность газа, *кг/м³*; C_p — теплоемкость газа, *ккал/кг град*. А. Р.

21415. **Обработка опытных данных по теплопередаче в вертикальной кипятильной трубке в безразмерных уравнениях. Киршбаум** (Der Wärmeübergang im senkrechten Verdampferrohr in dimensionsloser Darstellung. K i r s c h b a u m E m i l), Ingenieur (Utrecht), 1955, **67**, № 22, Ch. 39— Ch. 48 (нем.)

Описаны установка, методика эксперимента и даны результаты опытов по определению коэфф. теплоотдачи α, *ккал/м²·час·град*, при кипении воды, а также водн. р-ров NaCl и сахара различных конц-ий, в вертикальной трубе внутренним диаметром 40 *мм*, высотой 4 *м*. Найдено, что α зависит от кажущегося уровня жидкости H в трубке. Наибольшие значения α получаются при H, равном ∼25% от высоты трубки (H_T). Результаты опытов при $H = 0,75 H_T$ описываются ур-нием: $N_v = 0,236 R_v S^{1/2} Z^{1/4}$, где $N_v = \alpha\sigma/(\lambda p)$, $R_v = \theta \cdot C/r$, $S = \gamma_ж / 1000 \gamma_п$, $Z = \eta_w / \eta$, σ — поверхностное натяжение, *кг/м*, P — давление, *кг/м²*, θ — разность т-р стенки и кипящей жидкости, C — уд. теплоемкость жидкости, *ккал/кг·град*, r — скрытая теплота испарения, *ккал/кг*, $\gamma_ж$ и $\gamma_п$ — уд. вес жидкости и пара, *кг/сек/м²*, η — вязкость жидкости и η_w — вязкость воды при 100° и 1 *ата*, *кг сек/м²*. При изменении H меняется значение коэфф. в ур-нии. В. К.

21416. **Экспериментальное исследование коэффициента теплоотдачи при кипении фреона-12 в большом объеме. Чернобыльский И., Ратиани Г.**, Холодильн. техника, 1955, № 3, 48—51

Экспериментально исследовано влияние материала и формы поверхности, а также примесей масла на интенсивность кипения фреона-12 в большом объеме. Опыты проводились в интервале т. кип. от +16° до —13° и при тепловых нагрузках q от 1000 до 6000 *ккал/м²·час*. Установлено, что коэфф. теплоотдачи α при кипении фреона 12 не зависит от материала поверхности теплоотдачи и наличия на ней ребер. При $q < 1600—1800$ *ккал/м²·час* α определяется по ф-ле для свободной конвекции жидкости. При ядерном кипении, которое наступает при $q > 1800$ *ккал/м²·час*, справедлива ф-ла $\alpha = c \cdot q^n$, причем c зависит от содержания масла x. Наличие масла $x > 3\%$ резко снижает α; так, при $q = 6000$ *ккал/м²·час* и $x = 58\%$ α падает от 1250 *ккал/м²·час·град* до 325 *ккал/м²·час·град*. Приведены расчетные ф-лы для определения α при кипении фреона-12 в области $q < 1800$ и $q > 1800$ *ккал/м²·час*. А. Р.

21417. Теплопередача в регенераторах с перекрестным направлением потоков. Х а у з е н (Heat transfer in crossflow regenerators. H a u s e n H.), Bull. Inst. internat. froid, 1954, Annexe № 2, 119—125 (англ.; рез. франц.)

Теория регенераторов (Р) с перекрестным направлением теплообменивающихся потоков и получение численных решений усложняется тем, что для определения температурных изменений необходимо рассматривать две локальные координаты и время. Применен метод расчета прямоточных Р. Рассмотрены узкие полосы, выделенные из насадки плоскостями, параллельными направлению газа; для каждой полосы принимается средняя т-ра и производится расчет графич. методом. Решение получено для Р с безразмерной длиной в направлении обоих потоков $\alpha F/C = \alpha' F/C' = 12$ и безразмерным временем периодов охлаждения и нагревания $2\alpha T/\gamma \cdot c \cdot \delta = 2\alpha' T'/(\gamma c \delta) = \pi$, где α и α' — коэфф. теплоотдачи от газа в периоды охлаждения и нагревания, продолжительностью T и T'; C и C' — теплоемкости теплообменивающихся потоков, отнесенные к единице времени; γ, c и δ — плотность, теплоемкость и толщина элемента насадки и F — ее поверхность. Найдено, что эффективность Р с перекрестным направлением потоков составляет 76,1% против 85% в противоточных и 48,4% в прямоточных Р. А. Р.

21418. Индукционный нагрев переменным током аппаратов химической промышленности. Ф р и ц (Die induktive Beheizung von Apparaten mit netzfrequentem Strom in der chemischen Industrie. F r i t z W e r n e r), Chemiker-Ztg, 1954, 78, № 18, 617—620 (нем.)

Индукционный нагрев (ИН) широко применяется в хим. аппаратуре для нагревания в-в до т-ры ~550°. Изложена сущность ИН, выведены ф-лы для определения глубины проникновения электромагнитных волн в металл и расхода мощности. Электрич. к. п. д. аппаратов ИН достигает 92% и наиболее высок для сосудов из Fe или его сплавов, а коэфф. мощности cos φ составляет 0,6—0,65. Путем установки рубашек из трансформаторного железа поверх обмоток катушек или нанесением на наружную поверхность сосуда слоя Cu толщиной 0,5—1,5 *мм* cos φ может быть повышен до 0,8. Аппараты ИН снабжаются приборами автоматич. контроля и регулирования т-ры, обеспечивающими точность поддержания ее до 0,5°. Реле с датчиками-термопарами регулируют нагрев выключением отдельных катушек или витков, изменением напряжения с 220 *в* на 380 *в* или переключением обмоток на последовательное соединение. Предусмотрена автоматич. защита во избежание перегрева продукта из-за порчи терморегулирующих реле или остановки мешалок. Э. Н.

21419. Нагревание пламенем в химической промышленности. О л л и (Direct-fired heaters in chemical engineering. O l l e y R.), Petroleum, 1955, 18, № 7, 246—250, 263 (англ.)

Обсуждаются некоторые вопросы, связанные с нагревом теплоносителя конвекцией и радиацией от пламени в топках для сжигания газа. Описываются различные типы нагревательных устройств и дается их сравнительная оценка. А. Р.

21420. Аккумулирование тепла кристаллогидратами.— (Progress report on chemical heat storage.—), Edison Electr. Inst. Bull., 1955, 23, № 2, 51—53, 64 (англ.)

Для аккумулирования тепла в системах с тепловым насосом предложено применять некоторые кристаллогидраты (К), обладающие значительно большей аккумулирующей способностью, чем вода: рабочий объем аккумулятора (А) уменьшается в 4—5 раз при одинаковой теплоемкости. К помещается в небольшие цилиндрич. металлич. банки, которые устанавливаются в несколько рядов и слоев в рабочем объеме А; через А циркулирует теплоноситель — вода или воздух. Приведены данные испытания А размером 560 × 460 × 1830 *мм*, в котором размещены 468 банок, вмещающих ~70 *кг* К с теплотой плавления 63,5 *ккал/кг*, теплоемкость А 4500 *ккал*. Длительность цикла при расплавлении К 8—72 час., при затвердевании К 12—74 час. Ю. П.

21421. О конденсаторах. Б и н д е р (Über Kondensatoren. B i n d e r K a r l), Internat. Fachzeitschrift Brau-, Gärungs- und Kältetechn., 1955, 8, № 6, 105—108 (нем.)

Обзор конструкций воздушных и водяных конденсаторов, а также конденсаторов комбинированного типа с указанием примерной производительности и расхода воды (для водяных конденсаторов). В. Р.

21422. Основы теплового расчета аммиачных кожухотрубных испарителей. Я к о б с о н В. Б. В сб.: Холодильная техника. М., Госторгиздат, 1955, 137—167

На основании обобщения опытных данных и анализа ур-ний теплопередачи применительно к условиям работы аммиачных кожухотрубных испарителей (КИ) предложена методика расчета КИ. Коэфф. теплоотдачи α_a (*ккал/м² час град*) к кипящему NH_3 определяется ур-ниями: при $q > q_{пер}$ $\alpha_a = (3{,}58 + 0{,}018t_0)\ q^{0,7}$, при $q < q_{пер}$ $\alpha_a = (103{,}2 + 0{,}19t_0)\,q^{0,25}$, где t_0 — т-ра кипения; q — уд. тепловая нагрузка в *ккал/м² час*; $q_{пер} = 1760$—2280 *ккал/м² час* для $t_0 = 0 \div (-30°)$ (дана таблица). Коэфф. теплоотдачи α_p (*ккал/м²·час·град*) от рассола ($CaCl_2$) при $Re \geqslant 8000$: $\alpha_p = A_1 W^{0,8}/d_1^{0,2}$, где W — скорость рассола в трубках в *м/сек*; d_1 — внутренний диаметр трубок в *м*. Коэфф. $A_1 = 0{,}244 \cdot \lambda^{0,6} \times C^{0,4} \cdot \gamma^{0,8}/\mu^{0,4}$, где λ — коэфф. теплопроводности в *ккал/м·час·град*; C — уд. теплоемкость в *ккал/кг град*; γ — плотность *кг/м³*; μ — вязкость в *кг·сек/м²*. При $Re < 8000$ $\alpha_p = 1000 A_2 A_3$, причем A_2 и A_3 определяются по вспомогательным графикам. Ю. П.

21423. Теплообменники. К р а у с с о л ь д (Wärmetauscher. K r a u ß o l d H.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1955, 7, № 4, 183—185 (нем.)

Обзор литературы, вышедшей в 1953—1954 гг. и посвященной вопросам конструирования и изготовления теплообменных устройств. Литература систематизирована по следующим признакам: 1) новые конструктивные формы теплообменников, основанные на развитии физ. представлений о механизме теплопередачи; 2) применение новых конструкционных материалов (устойчивых против коррозии, действия высоких т-р и др.); 3) экономичные конструкции, характеризующиеся развитой поверхностью теплопередачи, малым весом (различные ребристые поверхности, пластинчатые теплообменники); 4) специальные конструкции, применяемые в атомной и ракетной технике. Библ. 34 назв. Ю. П.

21424. Производительность малых холодильных машин. Часть II. М а т т а (La petite industrie du froid. II partic. M a t t a R.), Rev. prat. froid, 1953, 8, № 9, 13—16 (франц.)

Высказаны технико-экономические соображения о роли, качестве и росте французского холодильного компрессоростроения за 1940—1950 гг. Приведены классификация компрессора и сравнительная характеристика хладоагентов. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1954, 21157 и 24768. Б. Л.

21425. Температурные границы рационального использования воздушных холодильных машин. М а р-

тыновский В., Мельцер Л., Холодильн. техника, 1955, № 2, 50—53

В интервале т-р —50°÷ —110° паровые холодильные машины резко снижают свою эффективность. Работа двухступенчатых машин ограничена т-рой —80°; дальнейшее понижение т-ры требует применения каскадных машин, для которых предельная т-ра —110°. Рассмотрен обратный регенеративный цикл воздушных машин, которые можно успешно применять при т-рах —80° и ниже вместо двухступенчатых и сложных каскадных машин. А. Б.

21426. **Испытание абсорбционной холодильной установки производительностью 30 000 *ккал/час*. Фюнер** (Untersuchung einer Absorptionskälteanlage mit einer Kälteleistung von 30 000 kcal/h. Füner V.), Kälte, 1954, **7**, № 11, 311—312 (нем.)

См. РЖХим, 1954, 47600.

21427. **Увеличение влажности воздуха в холодильных камерах с применением рубашки. Ленц** (Humidification of cold storages: the jacket system. Lentz C. P.), Canad. J. Technol., 1955, **33**, № 4, 265—278 (англ.)

Экспериментально исследована эффективность интенсивной циркуляции воздуха внутри холодильной камеры для уменьшения высушивания продуктов в процессе их хранения. Воздух, циркулируя в пространстве, ограниченном стенками камеры и спец. рубашкой, способствует выравниванию т-ры во всех точках камеры и предотвращает миграцию влаги, которая в обычных холодильниках обусловливается разностью т-р испарителя и охлаждаемых продуктов. Установлено, что при надлежащей скорости и направлении циркулирующего воздуха обеспечивается ничтожно малое высушивание продуктов и предотвращается разрушение тепловой изоляции камеры из-за конденсации в ней влаги. Обеспечение циркуляции воздуха увеличивает расход энергии не более чем на 10—15%. А. Р.

21428. **Объемная и удельная холодопроизводительность аммиака. I.—** (Volumetrische und spezifische Kälteleistung für Ammoniak (I).—), Kältetechnik, 1955, **7**, № 6, Arbeitsblatt 3—07 (нем.)

Номограмма для определения объемной (q_{oth} *ккал/м³*) и уд. (K_{th} *ккал/л.с.-ч*) холодопроизводительности для т. исп. $t_0 = (-10°) \div (-50°)$ и т. конд. $t = 10—50°$. Ю. П.

21429. **Сухой лед. Янда** (Suchý led. Janda Miloš), Průmysl potravin, 1955, **6**, № 9, 435—440 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Рассмотрены условия получения сухого льда (твердой CO_2) и описаны схемы трех промышленных установок. Ю. П.

21430. **Кипение в пленочных выпарных аппаратах. Маэдзава** (表面沸騰と蒸發裝置. 前澤昌武), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1954, **18**, № 7 350—353 (япон.)

21431. **Исследование уноса солей с паром методом радиоактивных изотопов. Андреевский А. А., Зенкевич Ю. В.,** Теплоэнергетика, 1955, № 9, 37—42

Описаны результаты эксперим. исследования, имевшего целью определение уноса солей паром в малоизученной докритич. области работы паровых котлов. Для повышения точности измерений использован радиоактивный изотоп S^{35} в виде $Na_2S^{35}O_4$, добавляемого к котловой воде до получения активности $11 \cdot 10^6$ импульсов на 1 *см³* в 1 мин. Приведена схема эксперим. установки и описана методика исследования. Найдено, что унос солей имеет место и в докритич. области, причем характер уноса определяется степенью сепарации влаги из пара как в самом паровом объеме, так и в отводных трубах. При тщательной сепарации унос не зависит от нагрузки. При слабой сепарации унос сильно зависит от нагрузки. Ю. С.

21432. **Коэффициенты диффузии в зернистом слое. Аэров М. Э., Умник Н. Н.,** Ж. прикл. химии, 1954, **27**, № 3, 265—272

Проведено эксперим. исследование коэфф. диффузии в зернистом слое методом измерения эпюры конц-ий примеси CO, подаваемой в поток высушенного воздуха. Смесь непрерывно пропускалась через слой из точечного источника, в качестве которого служила игла с отверстием диам. 1,5 *мм*; конец иглы находился в слое на высоте 2 *см* от опорной решетки для слоя. Пробы газа отбирались через пробоотборники 8-секционного сборника для газа, размещенного выше слоя. Опыты проводились со слоями из стальных и стеклянных шариков, дроби, кускового катализатора и керамич. колец. На основе обработки опытных данных получена обобщенная зависимость диффузии от критерия $Re_э$ для слоя ($Re_э = 4G/(a\mu g\ 3600)$, где G — весовая скорость, a — поверхность зерен на единицу объема слоя, μ — вязкость воздуха, g — ускорение силы тяжести), которая выражается ф-лой: $(D - D_0)/(D_г S_c) = B \cdot Re_э$, где $D - D_0$ — разность общего коэфф. диффузии и его компонента, определяемого молекулярным переносом, т. е. конвективный D, $D_г$ — коэфф. диффузии газа, S_c — диффузионный критерий Прандтля, B — опытный коэфф., равный 0,0808—0,266 (значения B для различных слоев приводятся в статье). Исходя из аналогии механизма теплообмена и массообмена, установлена связь между диффузией и коэфф. теплопроводности в слое. Обсуждено отклонение эксперим. данных от величин, ожидаемых на основе теоретич. предпосылок. Ю. Д.

21433. **Массопередача в псевдоожиженном слое. Чжу Жу-цзинь, Калил, Уэттерот** (Mass transfer in a fluidized bed. Ju Chin Chu, Kalil James, Wetteroth William A.), Chem. Engng Progr., 1953, **49**, № 3, 141—149 (англ.)

Исследовался процесс массопередачи на системе нафталин—воздух, причем нафталином покрывались твердые тела цилиндрич. и шаровой формы, а также рапсовое семя. Слой твердых тел псевдоожижался потоком воздуха в колонне диам. ~100 *мм* и длиной ~300 *мм*. Результаты экспериментов обрабатывались с помощью теории подобия, причем процесс массопередачи описывается следующими ур-ниями: $j_d = 5{,}7 \cdot Re^{-0{,}78}$ при $30 > Re > 1$ и $j_d = 1{,}77 Re^{-0{,}44}$ при $10\,000 > Re > 30$, где j_d — безразмерный фактор массопередачи, Re — критерий Рейнольдса, равный $D_p \cdot G/[\mu(1-\varepsilon)]$. В последнем выражении D_p — диаметр частиц, G — весовая скорость, μ — вязкость потока, ε — свободный объем псевдоожиженного слоя. Описана опытная установка и методика проведения опытов и их обработки. К. Г.

21434. **Скорость массопередачи от газового потока к пористым твердым частицам в псевдоожиженном слое. Сюй, Молстад** (Rate of mass transfer from gas stream to porous solid in fluidized beds. Hsu C. T., Molstad M. C.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 8, 1550—1559 (англ.)

Исследовалась массопередача при адсорбции паров CCl_4 (**I**) из их смеси с азотом в псевдоожиженном слое активированного древесного угля (У) при комнатной т-ре и давлении ~1 *атм*. Парц. давление паров I в смеси было в пределах 0,045—0,32 *мм* рт. ст. Опыты проводились в стеклянной трубке с внутренним диам. 22 *мм*. Установлено, что общий коэфф. массопередачи K падает при увеличении относительной насыщенности

У, выражаемой отношением $c : c_s$, где c — содержание I в *г/г* угля; c_s — равновесная конц-ия I в *г/г* угля. Величина K определяется значениями коэфф. массоотдачи через газовую пленку k_f, коэфф. массоотдачи k_D, характеризующего перенос молекул I от наружной поверхности У внутрь пор за счет молекулярной диффузии и диффузии Кнудсена (Knudsen M., Ann. Physik, 1909, 28, 75) и коэфф. массоотдачи k_R, характеризующего процесс адсорбции молекул I на стенках пор У. При медленной адсорбции определяющим является k_R; при этом K зависит только от $c : c_s$ и не зависит от размера частиц У. При быстрой адсорбции скорость процесса определяется величиной k_f; в этом случае K зависит от размера частиц У и не зависит от $c : c_s$. Сопоставление полученных результатов с работами Гамсона (Gamson B. W., Chem. Engng Progr., 1951, **47**, 19) показывает, что при $c : c_s = 0$ $k_f \approx K$. Установить колич. зависимость k_D от $c : c_s$ трудно. Отмечается, что полученные результаты полезны для понимания общих закономерностей механизма массопередачи при адсорбции и, возможно, при гетерог. катализе. Л. Х.

21435. Испытание ректификационных колонн при помощи разбавленных растворов. Применение метода радиоактивных индикаторов. З е л ь в е н с к и й Я. Д., Ш а л ы г и н В. А., Нефтяное х-во, 1955, № 8, 65—74

При исследовании ректификации и испытании разделительных колонн целесообразно применять разб. р-ры (РР), у которых содержание одного компонента в паре y и в жидкости $x \ll 1$, а коэфф. разделения $\alpha_p = y/x$ (закон Генри). Число теоретич. тарелок при работе с полным возвратом флегмы $n_т = \lg(x_к/x_д)/\lg \alpha_p$, где $x_к$ и $x_д$ — содержание компонента в кубе и наверху колонны. При работе с РР α_p и физ. свойства жидкой и паровой фаз не меняются по высоте колонны, что обеспечивает получение более точных, воспроизводимых и сопоставимых данных. Состав РР лучше определять методами колориметрии или применяя радиоактивные изотопы серы (S^{35}), углерода (C^{14}) и хлора (Cl^{36}). Эксперим. определен коэфф. разделения РР тиофена в бензоле: $\alpha_p = 1{,}094 \pm 0{,}002$, который был применен в исследовании лабор. насадочной колонны. Сравнительные испытания колонны производились на смесях бензол-дихлорэтан, четыреххлористый углерод-бензол и РР тиофена в бензоле ($< 1\%$ тиофена). В опытах применялся тиофен, меченный S^{35}; описана методика синтеза меченого тиофена Установлено, что применение РР бензол-тиофен значительно упрощает расчет и повышает его точность. А. Р.

21436. Исследование процесса ректификации при пониженном давлении I. Зависимость эффективности насадочной ректификационной колонны от скорости пара. II. Зависимость эффективности насадочной ректификационной колонны от рабочего давления. Г е л ь п е р и н Н. И., К р о х и н Н. Г. и З е л е н е ц к и й Н. Н., Тр. Всес. н.-и. ин-та синтет. и натур. душистых в-в, 1954, № 2, 119—129

Исследована зависимость эффективности работы насадочной ректификационной лабор. колонны от скорости пара при остаточном давл. 2 *мм* рт. ст. Полученная кривая зависимости числа теоретич. тарелок от скорости пара имеет аналогичный вид с кривыми, полученными при атмосферном давлении. Приведен график зависимости числа теоретич. тарелок от давления, из которого видно, что с уменьшением давления колонна работает эффективнее. Предложена контрольная смесь для определения эффективности ректификационных колонн под вакуумом (этилсалицилат — дифенилоксид). Ю. Д.

21437. Исследование эффективности ректификационных аппаратов. К р о х и н Н. Г., З е л е н е ц к и й Н. Н., Тр. Всес. н.-и. ин-та синтет. и натур. душистых в-в, 1954, № 2, 129—134

Исследовалась эффективность насадочных, тарельчатых и пленочных ректификационных аппаратов на смеси этиловый спирт-вода и приведена сравнительная оценка этих аппаратов. Вследствие небольшого перепада давления в пленочных колоннах, по сравнению с насадочными, предлагается использовать пленочные колонны при проведении ректификации при очень низких давлениях. В качестве контрольной смеси при оценке эффективности ректификационных установок рекомендуется использовать смесь этиловый спирт-вода. Ю. Д.

21438. Исследование процесса пленочной ректификации бинарных смесей. Н а т р а д з е А. Г., Ж. прикл. химии, 1954, **27**, № 6, 600—612

Изучался процесс ректификации 5 бинарных смесей (метиловый спирт—вода, ацетон—вода, вода—уксусная к-та, дихлорэтан—уксусная к-та, бензол—хлорбензол) в пленочных колоннах. Опыты проводились в 3 одно-пленочных и 3 двухпленочных колоннах. На основании опытных данных (табличные значения приведены) получены следующие критериальные зависимости: для одно-пленочных аппаратов $\mathrm{Ki} = 0{,}713\mathrm{Re}^{0{,}0655} \cdot \mathrm{Pr}^{-0{,}02} \cdot \sigma^{0{,}028} \cdot \mathrm{S}^{0{,}682} \cdot (l/d)^{-0{,}05}$ (1); для двухпленочных аппаратов $\mathrm{Ki} = 0{,}078\mathrm{Re}^{0{,}08} \cdot \mathrm{Pr}^{-0{,}02} \cdot \sigma^{0{,}034} \cdot \mathrm{S}^{0{,}382} \cdot (l/d)^{-0{,}05}$ (2), где Ki — критерий Кирпичева, σ — коэфф. избытка флегмы, S — число единиц переноса массы, l/d — симплекс, учитывающий геометрич. факторы системы. Из ур-ний (1) и (2) следует, что наибольшее влияние на коэфф. массопередачи оказывает S, т. е. форма кривой фазового равновесия. Сопоставление ур-ний (1) и (2), а также данных, полученных с одно- и двухпленочными колоннами, указывает на значительное сопротивление массообмену в жидкой пленке. Высота, эквивалентная теоретич. тарелке $h_э$, выражается ур-нием: $h_э = 1550\mathrm{Re}^{-0{,}065} \cdot \sigma^{-0{,}028} \cdot \mathrm{S}^{-0{,}675} \cdot \mathrm{Pr}^{0{,}013} \cdot (l/d)^{0{,}0325}$ (3), причем и здесь на значение $h_э$ наиболее заметно влияет S. Получены ур-ния, выражающие значение высоты, эквивалентной единице переноса массы для двух типов пленочных колонн; они сопоставлены с ур-нием (3). Анализ данных и ур-ний показывает, что двухпленочные колонны значительно эффективней, чем однопленочные. Ю. П.

21439. Дистилляция бинарных смесей. Т е л л е р (Binary distillation. T e l l e r A a r o n J.), Chem. Engng, 1954, **61**, № 9, 168—188 (англ.)

Обзор методов расчета тарельчатых и насадочных колонн для дистилляции бинарных смесей. Библ. 23 назв. Ю. Д.

21440. Тарелки с дисковыми клапанами. Т р и ф т (Flexitray. T h r i f t G. C.), Oil and Gas J., 1954, **52**, № 51, 190, 192, 194 (англ.)

Приведены некоторые сведения о тарелках с дисковыми клапанами, которые удовлетворительно работают в очень широком диапазоне нагрузок. Тарелка снабжается отверстиями для прохода пара, которые располагаются на расстоянии 75—150 *мм* одно от другого таким же образом, как колпачки. Каждое отверстие перекрывается дисковым клапаном, перемещение которого по вертикали ограничивается спец. устройством и осуществляется поднимающимся паром. Приведены также сведения о каскадных тарелках «Вентури» (Thornton, Petrol. Process., 1952, May), свидетельствующие о целесообразности их применения при ректи-

XUM

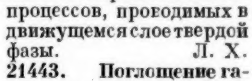
фикации вязких жидкостей, а также при абсорбции маслами. Ю. П.

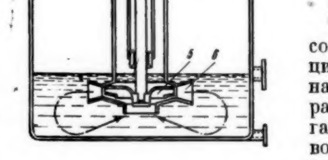
21441. Решетчатая тарелка. Саманьего (Shell turbogrid. Samaniego J. A.), Oil and Gas J., 1954, 52, № 51, 161—164 (англ.)

Ректификационная тарелка представляет собою плоскую решетку из параллельных полос металла, расположенных на определенном расстоянии друг от друга и перекрывающих все сечение колонны; полосы укладываются на спец. раму, к которой они привариваются. Модификацией является тарелка, собираемая из отдельных листовых решетчатых элементов, полученных штамповкой. Обычно такие тарелки не снабжаются спец. переливными устройствами: при работе одни и те же продольные отверстия служат поочередно для прохода жидкости и пара, потоки которых многократно перекрещиваются, смешиваются и сепарируются, благодаря чему достигается интенсивное взаимодействие фаз. Рекомендуемое расстояние между тарелками 300—450 *мм*. Отличительными особенностями решетчатых тарелок являются: 1) повышенная пропускная способность; 2) малое гидравлич. сопротивление; 3) работоспособность в широком диапазоне нагрузок (50—130% расчетной); 4) простота и дешевизна; 5) высокая эффективность, превосходящая таковую для колпачковых тарелок. Приведены и проанализированы результаты работы тарелок в различных условиях. Ю. П.

21442. Проектирование аппаратуры для процессов в движущемся слое. Берг (Design of process systems utilizing moving beds. Berg Clyde), Chem. Engng Progr., 1955, 51, № 7, 326—334 (англ.)

Рассмотрено устройство аппаратов для проведения процессов гиперсорбции (беспрерывного разделения газовых смесей с помощью циркулирующего зернистого адсорбента — активированного угля) и различных процессов в движущемся слое катализатора, получающих за последние годы все большее распространение главным образом в нефтяной пром-сти. Показаны схемы узлов аппаратов, питателей, затворов, контрольно-измерительных приборов и регуляторов, а также транспортных и распределительных устройств. Расход твердой фазы, протекающей через диафрагму, определяется по ф-ле: $F = 0,00472\ D^{2,96}\ H^{0,04}$, где F — расход катализатора в *кг/сек*, D — диаметр отверстия в *см*, H — высота слоя твердой фазы над отверстием диафрагмы в *см*. Подчеркивается новизна и перспективность процессов, проводимых в движущемся слое твердой фазы. Л. Х.





21443. Поглощение газов и паров в турбоабсорбере Морица. Солане (L'absorption des gaz et vapeurs avec la turbo-absorbeur Moritz. Solanet P.), Chimie et industrie, 1955, 74, № 1, 116—117 (франц.)

Турбоабсорбер (см. рис.) состоит из вертикального цилиндрич. резервуара *1*, на крышке *2* которого расположен электродвигатель *3*, приводящий во вращение вал *4* и насаженное на него рабочее колесо *5*. Вокруг *5* расположено направляющее устройство *6*, имеющее в сечении форму сопла Вентури. При вращении *5* создается интенсивная циркуляция жидкости, причем в полости всасывания *7* возникает разрежение до 600 *мм* вод. ст., что обеспечивает непрерывное поступление в *7* газа или пара через штуцер *8*. Газ или пар захватывается *5* вместе с жидкостью и взаимодействует с ней. Нерастворимые газы отводятся через штуцер *9*. Стоимость турбоабсорбера значительно ниже, чем обычной абсорбционной установки; рабочее колесо *5* одновременно выполняет функции насоса и вентилятора. Эффективность аппарата очень высокая. Ю. П.

21444. Метод анализа экспериментальных данных, позволяющий использовать их для расчета осушителей воздуха с твердыми адсорбентами. Росс, Мак-Лафлин (An analysis method for predicting behavior of solid adsorbents in solid sorption dehumidifiers. Ross W. L., McLaughlin E. R.), Heat. Piping and Air Condit., 1955, 27, № 5, 169—173 (англ.)

Динамика сорбции определяется таким большим числом факторов, что расчет соответствующей аппаратуры на основании теоретич. выводов и имеющихся эксперим. данных не представляется возможным. Предлагается метод получения и обработки опытных данных. Рассмотрен вывод полуэмпирич. ур-ний с использованием опытных данных, полученных с осушителем воздуха при 11 различных режимах адсорбции и 13 режимах десорбции. Показано применение выведенных ур-ний к решению двух расчетных задач. Преимущества метода: 1) не делаются какие-либо упрощающие допущения; 2) требуется сравнительно небольшое кол-во эксперим. данных для вывода ур-ний, применимых в разнообразных рабочих условиях. Недостатки метода: 1) точность расчета зависит от точности полученных эксперим. данных; 2) точность расчета уменьшается по мере удаления исходных данных от стандартных значений, принятых при обработке эксперим. данных; 3) каждая система адсорбент — адсорбат требует проведения экспериментов и их обработки; 4) не учтены размер и форма зерен адсорбента, оказывающие некоторое влияние на характеристики аппарата. Ю. П.

21445. Исследования экстракционных колонн. Часть I. Гийе, Гийе, Мёли (Untersuchungen an Extraktionskolonnen. I. Mitteilung. Guyer A., Guyer A. Jr., Meuli K.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 3, 790—797 (нем.)

С целью разработки общего метода сравнения работы экстракционных колонн различного типа и определения их максим. производительности изучался процесс экстракции бензойной к-ты (I) из ее водн. р-ра четыреххлористым углеродом (II) в колонне Шайбала (КШ) с механич. перемешиванием, а также в насадочной (НК) и вибрационной (ВК) колоннах. Все колонны имели диам. 49,6 *мм* и высоту рабочей части 1500 *мм*. НК заполняли кольцами Рашига. КШ состояла из 11 зон смешения высотой 27 *мм* и 12 зон сепарации высотой 100 *мм* каждая. Вибрационное устройство ВК, изготовленное из дисков диам. 40 *мм* и толщиной 3,5 *мм*, генерировало колебания с частотой 50 *гц*. Оптимальные размеры дисков определены предварительными опытами. Изучено равновесное распределение конц-ий I между органич. c_1 и водн. c_2 фазами; оно подчиняется ур-нию $c_2 = c_1^{0,5}/K$. Определена также зависимость коэфф. распределения K от т-ры в интервале 15—25°. Во всех опытах диспергированной фазой являлся II. Исследована зависимость числа ступеней разделения (ЧСР) и рабочей емкости (РЕ) (РЕ — объемное кол-во II, деленное на объем пустой колонны) от скорости потоков обеих фаз. В КШ и ВК опыты проводились при оптимальных условиях (при 1050 об/мин. и амплитуде колебаний ~1 *мм* соответственно), при которых ЧСР в обеих колоннах достигало 4—4,5. В НК не удалось получить ЧСР выше 0,8—0,9. Опыты показали, что в КШ и ВК эффективность экстракции возрастает с увеличением скорости потоков обеих фаз, в то время как

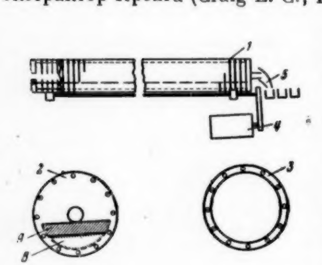
в НК увеличение скорости сплошной фазы при постоянной скорости диспергированной фазы приводит к уменьшению эффективности работы колонны. Предел захлебывания в КШ и ВК достигается при значении РЕ 20—25% по сравнению с 50% для НК. В. О.

21446. Графический расчет процесса экстракции для четырехкомпонентной системы. Пауэрс (Extraction design. A graphical method for 4-component processes. Powers John E.), Chem. Engng Progr., 1954, 50, № 6, 291—298 (англ.)

Предложен графич. метод расчета процесса экстракции для 4-компонентных систем, в основе которого лежит представление условий равновесия в обычных декартовых координатах. Разработанный метод может быть применен к любым двухфазовым жидким системам, состоящим из 4 компонентов. Исходя из условий равновесия и материального баланса процесса, определяется число теоретич. тарелок в зависимости от условий проведения процесса. Приведен пример расчета. Указывается, что этот метод может быть использован для расчета экстракционных установок с многоточечным питанием и для расчета более сложных экстракционных процессов (напр., систем жидкость — твердое тело). При учете энтальпии системы, как третьей независимой переменной, данный метод расчета может быть применен для расчета неизотермич. процесса экстракции. С. К.

21447. Противоточный экстрактор для многокомпонентных смесей. Фелисетта, Пенистон, Кристенсон, Мак-Карти (Apparatus for countercurrent distribution fractionation of multicomponent systems. Felicetta V. F., Peniston Q. P., Christensen D. E., McCarthy Joseph L.), Trend. Engng Univ. Wash., 1953, 5, № 3, 25—29 (англ.)

Указаны конструктивные изменения, внесенные в экстрактор Крейга (Craig L. C., Post O., Analyt Chem., 1949, 21, 500), и описан цилиндрич. вращающийся многоступенчатый экстракционный аппарат непрерывного действия. Аппарат представляет собой (см. рис.) цилиндр *1*, внутри которого размещены диски *2* и разделительные кольца *3*, образующие отсеки. Число дисков достигает 400. Каждый диск имеет центральное отверстие для непрерывного переливания легкой жидкости А из отсека в отсек. Тяжелая жидкость В находится на дне каждого отсека; кол-во этой фазы регулируется наклоном всего аппарата перед пуском легкой жидкости. В рабочем положении аппарат устанавливается с небольшим наклоном. Скорость регулируется редуктором *4* до величины, при которой происходит наилучшее перемешивание фаз, но не образуется эмульсия. Легкая фаза из последнего отсека отбирается коллектором *5*. Приведены ф-лы для расчета экстрактора и сопоставление опытных и расчетных данных. В. К.



21448. Кристаллизаторы. Виттенбергер (Kristallisatoren. Wittenberger Walter), Chem. Labor. und Betrieb, 1955, 6, № 9, 511—516 (нем.)

Общий обзор промышленных методов кристаллизации и конструкций кристаллизаторов (К). Дано описание К, работающих с охлаждением р-ра (вращающийся барабанный К, качающийся К, вальцы с внутренним охлаждением), К, работающих с испарением части р-рителя (К с выносными теплообменниками), и вакуумкристаллизаторов. Л. Х.

21449. Оборудование для проведения реакций под высоким давлением. Уайтхаус, Голден, Хайтшу, Кларк (Bench-Scale equipment for reactions at high pressure. Whitehouse A. M., Golden P. L., Hiteshue R. W., Clark E. L.), Chem. Engng Progr., 1953, 49, № 9, 491—496 (англ.)

Приведено подробное описание резьбовых соединений для давл. до ~1000 *ат* и принципиальная схема устройства плунжерного насоса производительностью 215 *см³/час* и развивающего давл. до 280 *ат*. Разобран принцип устройства нового регулятора давления и расходомера, применяющегося при давл. > 140 *ат*. В расходомере вместо диафрагм применяются пористые диски с диаметром пор 5 μ. Расходомер рассчитан на диапазон скоростей 10—100 *см³/час*. К. Т.

21450. Установки небольшой производительности для переработки ядовитых органических веществ. Блу, Клейбер (Small plant approach to processing noxious organics. Bleu Eric R., Kleiber Wilbert L.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 8, 1566—1569 (англ.)

Рассмотрены вопросы, связанные с получением небольших кол-в ядовитых и агрессивных органич. в-в, произ-во которых осуществляется в строго контролируемых условиях. В большинстве случаев наиболее рационально проводить процесс периодически, что упрощает технологич. схему, уменьшает число аппаратов, упрощает регулирование и делает установку более универсальной. Отмечены свойства некоторых антикоррозийных материалов — стекла, графита, металлич. сплавов, пластмасс; приведены конструктивные решения задачи уплотнения стыков трубопроводов, штоков вентилей. Описана вакуумная система, применяющаяся в установках для дистилляции хлоридов жирных к-т и обеспечивающая остаточное давл. 25—100 μ. Ю. П.

21451. Вентили для двуокиси хлора. Хагбарт (Ventiler för klordioxid. Hagbarth Op), Svensk papperstidn., 1954, 57, № 18, 651—653 (швед.)

Вентили (В) для ClO_2 на целлюлозных з-дах, изготовленные из ферросилиция (15% Si), выдерживают действие р-ров, содержащих до 20 *г/л* ClO_2, и применяются при т-рах, достигающих 90—100° и давлений до 10 *ати*, но они чувствительны к воздействию SO_2. Поэтому эти вентили не рекомендуется ставить на аппаратуру для приготовления р-ров ClO_2, их следует применять только для белильных р-ров. Сделанные из эмалированного чугуна В не поддаются притирке, и поэтому должны быть уплотнены накладками из пластифицированного поливинилхлорида (ПХВ) на клапане или седле. Керамиковые краны и В могут быть хорошо притерты и не требуют уплотнения клапана. Фарфоровые В применимы до 120° и 13 *ат*, выдерживают резкие колебания т-ры и выполняются бронированными и без брони. Краны и В из ПХВ применимы до 40° и при умеренных давлениях. Мембранный В из ПХВ (см. рис.) применяется при давлениях, достигающих 6 *ати*, и может быть использован для дозировки. Свинец чистотой 99,9% устойчив ко всем реагентам, применяемым в процессе получения ClO_2: хлоратам, серной и соляной к-там и ClO_2. К. Г.

21452. Транспортировка сыпучих материалов пневматическим способом. Кочандрле (Doprava a zpracování sypkých hmot čeřením. Kočandrle

F r a n t), Mechanisace, 1953, 2, № 10, 405—410 (чеш.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 43689.

21453. **Посантиметровая калибровка горизонтальных цилиндрических резервуаров с конусными днищами.** О с т р о в с к и й Б. З., Измерит. техника, 1955, № 3, 47—49

Изложено теоретич. обоснование объемно-геометрич. способа определения кол-ва нефтепродуктов в горизонтальных цилиндрич. резервуарах с конусными днищами. Дана практич. поинтервальная таблица расчетных коэфф. Приведен пример составления посантиметровой таблицы. А. Л.

21454. **Содержание и эксплуатация складских цистерн и вспомогательного оборудования.** М и н ч е в (Maintenance and operation of storage tanks and associated equipment. M i n c h e f f E. E.), Pipe Line News, 1954, 26, № 6, 27—33 (англ.)

Выбор типа цистерны обусловлен климатич. условиями, требованиями огнестойкости, дешевизны обслуживания, скорости опорожнения и т. д. Рассмотрены различные конструкции цистерн с жидкостным и сухим уплотнением крышек, а также области их применения. Обсуждаются методы защиты цистерн от коррозии. В. О.

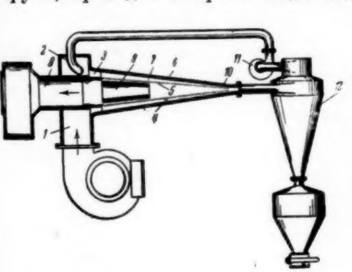
21455. **Хранилища для кислот.** Г е р х а р д т (Säure-Speicher. G e r h a r d t F. O.), Fertigungstechnik, 1955, 5, № 9, 421—423 (нем.)

Описаны хранилища для к-т, представляющие собой батарею керамиковых турилл, связанных в единую систему общим сифонным кислотопроводом. Приведены различные схемы заполнения хранилища из цистерн. Хранилища такого типа рекомендуются главным образом для хранения сравнительно небольших кол-в разнообразных к-т. В. Р.

21456 К. **Органические теплоносители для высоких температур и их применение в промышленности.** К а г а н, Ч е ч ё т к и н (Organische Wärmeträger für hohe Temperaturen und ihre Verwendung in der Industrie. K a g a n S. S., T s c h e t s c h e t k i n A. W. Berlin, Verlag Technik, 1953, 167 S., ill., 12 DM) (нем.)

21457 П. **Пылеотделитель** (Apparat til udskillelse af støv eller støvlignende partikler fra luftformige stoffer) [Aktiebolaget B. A. Hjorth and Co.]. Дат. пат. 78216, 4.10.54

Запатентован конич. жалюзийный пылеуловитель (см. рис.). Воздух нагнетается через патрубок *1* в камеру *2*, проходит направляющие лопатки *3* и по винтовой линии движется внутри конуса (К) *4* с прорезями, причем площадь сечения прорезей на единицу поверхности К увеличивается к его вершине. К состоит из наклонных плоских и изогнутых лопаток *5*.



Углы наклона лопаток возрастают к вершине К. Поток воздуха направлен под прямым углом к продольным осям прорезей К. К установлен в коаксиальном кожухе *6*, причем сечение зазора *7* между *6* и К убывает к вершине К, что обусловливает постоянную скорость воздуха по всей длине зазора. Очищ. воздух отсасывается вентилятором из К через диффузор *8* и патрубок *9*. Вентилятор *11* отсасывает запыленный воздух из зазора *7* и отверстия *10* в вершине К в циклон *12* и возвращает обеспыленный воздух в камеру *2*. Указаны углы наклона лопаток, обеспечивающие эффективную очистку под действием инерционных сил. К. Г.

21458 П. **Приспособление для отделения частиц, взвешенных в воздухе или газе.** С а т т е н (Means for separating suspended matter from air or gases. S u t t e n B. W.). Англ. пат. 695954, 19.08.53

Приспособление для очистки газового потока от пыли представляет собой кожух, сконструированный для установки между верхней и нижней частями вертикального газохода и снабженный расположенными одна под другой внутренними конич. перегородками. Нижние перегородки перфорированы в центральной части, верхние — устроены без отверстий. Ж. К.

21459 П. **Метод и аппарат для отделения частиц от газовых потоков.** Й е л л о т т (Method and apparatus for the separation of particulate material from entraining gaseous fluids. Y e l l o t t J o h n I.) [Bituminous Coal Research, Inc.]. Пат. США 2650675, 1.09.53

Способ отделения твердых частиц и капелек жидкости, взвешенных в газовом потоке, основан на сообщении этому потоку вращательного движения и пропускания его внутри другого, более холодного газового потока, движущегося и вращающегося в тех же направлениях, в результате чего частицы под действием центробежной силы перемещаются из 1-го потока во 2-й. При этом 1-й поток движется по средней зоне цилиндрич. камеры, а 2-й — по ее периферийной зоне. В. Ж.

21460 П. **Усовершенствование методов и устройств для регулирования концентрации и скорости перемещения веществ в газовой среде** (Perfectionnements apportés aux procédés et dispositifs pour régler la concentration et la vitesse de matières dans les milieux gazeux) [Industriebedarf-G. m. b. H.]. Франц. пат. 1073378, 24.09.54 [Génie chim., 1955, 73, № 1, 17—18 (франц.)]

Принцип метода заключается в сообщении электрич. заряда и воздействии на частицы, находящиеся в движущейся газовой среде. Для этого газ подвергается действию ряда переменных электрич. полей, которые последовательно размещены в направлении течения газа и смещены между собой по фазе на 180°. Частота и амплитуда этих переменных полей, а также длина пространства, занятого каждым полем, подбираются таким образом, чтобы они соответствовали первоначальному соотношению заряда, массы и скорости частиц. Последовательные поля действуют на заряженные частицы, сообщая им попеременно ускорения и торможения и образуя в газовой среде ряд зон, в которых частицы сконцентрированы или разжижены, подобно зонам в звуковой волне. Ю. С.

21461 П. **Воздушный сепаратор для жидкостей.** Г р и з е (Air separator for liquids. G r i s é A l f r e d L é o n) [Gilbert and Barker Manufacturing Co.]. Канад. пат. 491542, 24.03.53

Сепаратор представляет собой полый корпус, закрытый с обоих концов спец. головками. Корпус разделен проницаемой перегородкой (свернутой в виде рулона) на две камеры: нижнюю — входную и верхнюю — выходную. Жидкость поступает во входную камеру через нижнюю головку. Верхняя головка имеет отверстие относительно большого диаметра со стороны, обращенной внутрь аппарата, и наружное отверстие очень малого диаметра, через которое свободно проходит воздух, но не может проходить жидкость. Маленькие пузырьки воздуха, содержащиеся в жидкости, поступающей в нижнюю камеру, проходя через перегородку, соединяются в большие пузыри, которые быстро продвигаются в верхней камере и выходят из нее через отводное отверстие. Ю. С.

21462 П. Отделение частиц, увлекаемых жидкостью. Матесон (Séparation des particules entraînées dans des fluides. Matheson George L.). Франц. пат. 1088435, 7.03.55 [Génie chim., 1955, **73**, № 6, 180 (франц.)]

Поток жидкости пропускается через изогнутую трубу со скоростью, достаточной для того, чтобы твердые частицы под действием центробежной силы концентрировались у выпуклой (наружной) части колена; частицы отводятся под действием сил инерции в другую трубу, врезанную тангенциально первой с выпуклой стороны стенки колена. Бо́льшую часть жидкости отводят с помощью третьей трубы, врезанной под некоторым углом с внутренней стороны изогнутой трубы. Ю. С.

21463 П. Способ и устройство для осаждения твердого вещества, диспергированного в жидкости (Verfahren und Vorrichtung zur Ausscheidung fester Stoffe aus Flüssigkeiten, in denen diese Stoffe dispergiert sind) [Metallgesellschaft A.-G.]. Австр. пат. 176183, 25.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 23, 5151 (нем.)]

При электролизе с уд. токовыми нагрузками 1—20 *а / дм*^{2} электролит сильно загрязняется сфлокулированными частицами твердого в-ва, выносимого на поверхность образующимися на катоде пузырьками газа. Осаждение диспергированных твердых частиц производится последующей обработкой жидкости при значительно пониженных токовых нагрузках, подогреве жидкости и увеличении расстояния между электродами с 0,5—2 *см* до величины, равной примерно высоте столба жидкости в осветлительной ванне. Осветление электролита можно ускорить с помощью магнитного поля. Ю. С.

21464 П. Приспособление для разделения смесей твердых веществ из частиц с различным удельным весом по способу всплывания и погружения. Леман (Vorrichtung zum Trennen von Feststoffgemengen aus Teilen verschiedenen spezifischen Gewichtes nach dem Schwimm- und Sinkverfahren. Leeman Jan Nicolaas Jacob) [Stamicarbon N. V., Heerlen]. Пат. ФРГ 924981, 10.03.55 [Z. Erzbergbau und Metallhuttenwesen, 1955, **8**, № 6, 285 (нем.)]

Сепаратор с наклонным днищем и шнеком для отвода осевшего материала можно выполнить с меньшей длиной, если в неглубокой части разделительного резервуара на валу шнека между его витками насадить добавочные лопасти из перфорированного листового металла. Эти лопасти выносят осевший материал над поверхностью жидкости через одну из боковых стенок. Г. Р.

21465 П. Смеситель. Мак-Мастер, Китто, Бьюриан (Mixer. McMaster Archie J., Kitto William H., Burian Kurt) [G.-M Laboratories, Inc.]. Пат. США 2639904, 26.05.53

Смеситель состоит из корпуса, расположенного в нем мотора и гибкого, пружинистого, несбалансированного вала, являющегося продолжением вала мотора. Отсутствие балансировки гибкого вала обусловливает его изгибание при вращении и образование стоячей волны. Смеситель снабжен амортизирующим устройством, частично поглощающим вибрации, возникающие вследствие отсутствия балансировки гибкого вала. Ж. К.

21466 П. Аппарат для пропорционального смешения и обработки жидкостей. Торсен, Торсен (Fluid proportioning and conditioning apparatus. Thoresen Lorntz H., Thoresen Henry L.). Пат. США 2637310, 5.05.53

Аппарат состоит из смесительной камеры, в которую по двум трубопроводам поступают смешиваемые жидкости. На каждом трубопроводе имеется вентиль, причем степень открытия одного из вентилей устанавливается аппаратчиком, а соответствующая степень открытия второго вентиля регулируется автоматически, что обеспечивает поступление обеих жидкостей в нужной пропорции. Аппарат снабжен гидравлич. компенсирующим устройством, изменяющим положение второго вентиля в зависимости от кол-ва вытекающей из камеры жидкости. Ж. К.

21467 П. Многоступенчатый смесительно-отстойный аппарат. Коплан, Зеброский (Multistage mixer-settler apparatus. Coplan Burton V., Zebroski Edwin L.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2646346, 21.07.53

Патентуется аппарат для взаимодействия легкой и тяжелой жидких фаз, каждая ступень которого представляет собой камеру, разделенную перегородками на 3 секции. Смесительная секция (СС) расположена над секцией ввода (СВ), а рядом с ними находится отстойная секция (ОС). Легкая фаза поступает в СС, тяжелая — в СВ. Ротор мешалки, расположенной в СС, через полый вертикальный вал засасывает тяжелую фазу из СВ и выбрасывает ее через свои радиальные отверстия. Через щель в вертикальной перегородке, снабженную отбойниками, эмульсия проходит в ОС. Легкая фракция отводится из верхней части ОС, тяжелая — из нижней части. Ж. К.

21468 П. Способ и аппарат для гомогенизации жидкостей (Method of and apparatus for homogenizing liquids) [Kraft Walker Cheese Co. Proprietary, Ltd]. Англ. пат. 686508, 28.01.53 [Dairy Jnds, 1953, **18**, № 8, 720 (англ.)]

Патентуется способ гомогенизации жидкостей, отличающийся одновременным применением способа проталкивания жидкостей через небольшие отверстия под высоким давлением и способа воздействия на жидкости ультразвуковых колебаний, возбуждаемых вибрирующим стержнем или пластинкой. Аппарат представляет собой цилиндр с плоской съемной крышкой и конич. дном, в острие которого вставлена металлич. пробка из твердого сплава, имеющая небольшое осевое отверстие. В цилиндре расположен плунжер, верхний конец которого представляет собой поршень, а нижний — стержень. К стержню прикреплена трубка из Ni или сплава его, в нижний конец которой вставлена заостренная пробка из твердго сплава. Острие этой пробки входит в осевое отверстие в конич. дне на расстоянии, которое регулируется винтом. Положение плунжера точно регулируется с помощью спиральной пружины, зажатой между поршнем и крышкой, и стержня с нарезкой, проходящего через сальник в крышке. В средней части никелевой трубки для создания магнитного поля имеется обмотка, которая соединена с генератором импульсов гибким кабелем, пропущенным через сальник. Жидкости насосом проталкиваются в аппарат через осевое отверстие в его конич. части. Плунжер колеблется с частотой ~20 000 кол/сек. Гомогенизированная жидкость отводится через боковой штуцер в стенке цилиндра. Ж. К.

21469 П. Способ нагревания реакционных камер. Йоклик, Кек (Procédé de chauffage de chambres de réactions. Joklik Alois, Keck Rudolf) [Dr. C. Otto et Co.]. Франц. пат. 1067410, 15.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2742 (нем.)]

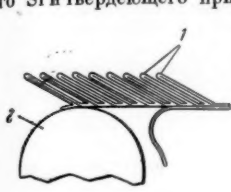
Для нагревания внутренней части реакционных камер в тех случаях, когда нельзя нагревать реагенты или применять воздух для сжигания (напр., вследствие содержания N_2), реагенты смешивают с легкоокисляющимися газами (напр., H_2, CO) и окисляют последние соответственно в H_2O и CO_2 с помощью окислителей (напр., окисей Cu, Mn, Ag, Co, V), пригодных при необходимой для р-ции т-ре. Г. Р.

21470 П. Способ изготовления и установки металлических ребристых теплообменных поверхностей.

XUM

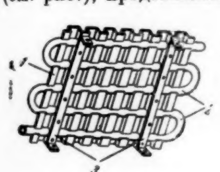
Смит-Джохансен (Method of forming and applying metal heat exchange fins. Smith-Johannsen Robert) [General Electric Co.]. Пат. США 2711382, 21.06.55

Одна сторона ленты из тонкой металлич. фольги покрывается слоем связующего в-ва (СВ), содержащего Si и твердеющего при повышенной т-ре. Затем лента складывается способом, показанным на рисунке, причем образуются вытянутые ребра *1*, каждое из которых состоит из двух слоев фольги, соединенных сторонами, покрытыми СВ. Ребристая лента укладывается на теплопередающую поверхность *2* таким образом, чтобы ребра располагались вдоль поверхности, после чего лента нагревается, СВ твердеет, скрепляя между собой слои фольги, образующие отдельные ребра, а также ребра и теплопередающую поверхность. Затем ребра отгибаются и располагаются перпендикулярно к поверхности. Ю. П.



21471 П. Трубчато-пластинчатый теплообменник и способ его изготовления. Уэйсс (Tube and plate type heat exchanger and method of making. Weiss Louis). Пат. США 2672324, 16.03.53

Патентуется конструкция элемента теплообменника (см. рис.), представляющая комбинацию штампованной пластины *1* из теплопроводного материала, снабженной рядом выступов, в прорезях которых располагается змеевик *2*, который плотно прижимается к поверхности *1* пластинами *3*. Один из потоков движется через *2*, второй — в перпендикулярном направлении в каналах, образованных выступами пластин *1*. Требуемая поверхность получается комбинацией ряда описанных элементов. Ю. П.



21472 П. Абсорбционная холодильная установка с инертным газом. Бакстром (Absorption refrigeration system of the inert gas type. Backstrom Sigurd M.) [Aktiebolaget Elektrolux]. Канад. пат. 503019, 25.05.54

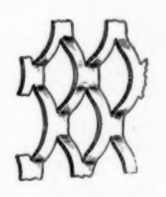
Домашняя абсорбционная холодильная установка с двумя испарителями, работающими при различных т-рах, и двумя абсорберами. Циркуляция жидкости достигается с помощью термосифона, циркуляция инертного газа — за счет разности плотностей смесей его с парами хладоагента (ХА). После поглощения ХА в абсорбере, связанном с испарителем, работающем при более низкой т-ре, инертный газ поступает во второй абсорбер, откуда направляется в испарители, предварительно охлаждаясь за счет смеси инертного газа и ХА, направляющихся в абсорберы из испарителей. Ю. П.

21473 П. Способ отгонки. Хит (Method of steam distillation. Heath Ronald W.) [Signal Oil and Gas Company]. Пат. США 2640018, 26.05.53

Пар, уходящий из отгонного аппарата, сжимается компрессором, в последовательно расположенных теплообменниках отдает тепло сначала водяному пару, а затем жидкости, поступающим в аппарат и направляется в сепаратор для отделения сконденсировавшегося водяного пара. Через дроссельный вентиль отделившийся конденсат присоединяется к водяному пару, поступающему в аппарат, и при этом за счет снижения давления испаряется. Тепло, сообщенное водяному пару при его нагревании, должно быть достаточным для испарения конденсата. Ж. К.

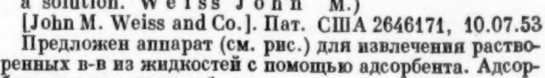
21474 П. Насадка для контакта газа с жидкостью. Роу (Gas-liquid contact apparatus. Rowe Carl B.) [Research Products Corporation]. Пат. США 2637540, 5.05.53

Предложена насадка для скрубберов из спец. решеток (см. рис.), изготовленных из водопоглощающего материала, который обладает высокой прочностью во влажном состоянии. Ж. К.



21475 П. Процесс для разделения и извлечения растворенных веществ. Уэйсс (Process for separation and recovery of components of a solution. Weiss John M.) [John M. Weiss and Co.]. Пат. США 2646171, 10.07.53

Предложен аппарат (см. рис.) для извлечения растворенных в-в из жидкостей с помощью адсорбента. Адсорбент через штуцер *1* загружается в аппарат и шнеком *2* противотоком к р-ру продвигается справа налево. Скорость взаимного продвижения регулируется так, чтобы получить на выходе р-р, свободный от одного из компонентов. Р-р подается через штуцер *3* и отводится через штуцер *4*. Адсорбент с поглощенным в-вом выводится через штуцер *5*. Ж. К.

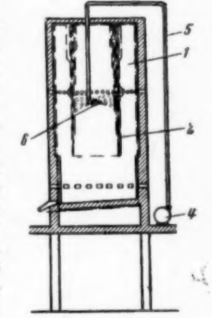


21476 П. Укладка затравочных кристаллов в кристаллизаторе. Донси (Mounts for seed crystals for use in crystal—growing apparatus. Dauncey L. A.) [General Electric Co., Ltd]. Пат. ФРГ 702 526, 20.01.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 44 (нем.)]

В кристаллизаторе укладывают кристалл так, чтобы одна из его гладких граней легла горизонтально, и затем на нем помещают второй кристалл параллельно гладкой грани первого, обеспечивая ему возможность роста. Это относится, напр., к кристаллам в форме палочек (кристаллы этилендиаминтартрата), которые могут расти только в одном направлении. Л. Р.

21477 П. Сушилка. Далин (Indunstningsanordning. Dalin D.). Швед. пат. 145287, 18.05.54

Распылительная сушилка отличается тем, что жидкость распыляется на греющие трубы и на них испаряется. В камере *1* (см. рис.) сушилки, в которую впускают горячие газы, вертикально подвешены трубы *2*, обогреваемые протекающим через них теплоносителем. Насос *4* подает рабочий р-р по трубе *5* в сопла *6*, установленные около греющих труб и распыляющие на них жидкость. Высушенный продукт сбрасывается ударным механизмом вниз в топку печи, в которой его сжигают. К. Г.

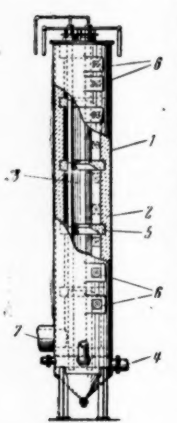


21478 П. Метод дегидратации. Винсент (Method of dehydration. Vincent Daniel B.). Канад. пат. 491644 31.03.53

Метод сушки заключается в том, что в потоке нагретого газа (Г), подаваемого в сушильную камеру, непрерывно распределяется высушиваемый материал. В начале, середине и конце сушильной камеры измеряется т-ра Г и распределенного в нем высушиваемого материала. На основании измерений т-р режим сушки регулируется дополнительной подачей Г в середину сушиль-

ной камеры за счет изменения т-ры потока Г или изменением скорости подачи Г. В. К.

21479 П. Высокотемпературный реактор. Стуки (High-temperature reactor. Stookey Kenneth W.) [The Gas Machinery Co.]. Пат. США 2645566, 14.07.53



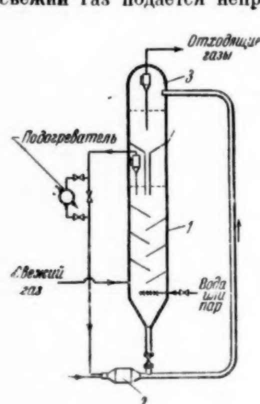
Аппарат для обработки жидкостей при высоких т-рах представляет собой вертикально расположенную цилиндрич. камеру *1* с огнеупорной изоляцией *2*. Вдоль камеры проходит труба *3*, по которой сверху вниз пропускается обрабатываемая жидкость, уходящая из камеры по трубе *4*. В камере размещены огнеупорные перегородки *5*, делящие ее на секции, в каждой из которых установлены горелки *6*. В перегородках *5*, помимо отверстий для трубы *3*, предусмотрены каналы для прохода газообразных продуктов сгорания, которые удаляются по трубе *7*, расположенной в нижней части камеры. А. Р.

21480 П. Метод осуществления эндотермических реакций в псевдоожиженном состоянии. Хит (Method of carrying out endothermic reactions under fluidizing conditions. Heath Thomas D.) [The Dorr Co.]. Пат. США 2700592, 25.01.55

Эндотермическая р-ция между тонкоизмельченными в-вами в псевдоожиженном состоянии (ПС) осуществляется путем смешения их с нагретыми инертными гранулированными частицами (ГЧ), которые при этом охлаждаются. Затем инертные ГЧ повергаются нагреву в ПС, для чего в зону нагрева вводятся в-ва, окисление которых сопровождается тепловыделениями, а для поддержания слоя ГЧ в ПС используется O_2. Нагретые ГЧ возвращаются в реактор. Ю. П.

21481 П. Способ регулирования теплового режима газовой реакции. Диккинсон (Method for controlling thermal conditions in a gaseous reaction. Dickinson Norman L.) [The M. W. Kellog Co.]. Пат. США 2685498, 3.08.54

Для регулирования теплового режима газовой р-ции свежий газ подается непрерывно вниз зоны предварительного подогрева *1* (см. рис.), заполненной тонкодисперсными твердыми частицами; несколько ниже подается охлаждающий агент (вода или пар) со скоростью, достаточной для разделения твердых частиц на две фазы: верхнюю разб. и нижнюю плотную, подобную жидкости. Внизу плотной фазы поддерживают т-ру, достаточно низкую для того, чтобы не происходила газовая реакция, а вверху плотной фазы при помощи поступающих горячих твердых частиц поддерживают т-ру, необходимую для возникновения р-ции. Свежий газ при движении вверх через плотную фазу нагревается до т-ры начала р-ции и отводится из разб. фазы в реакционную зону *2*. Посредством системы наклонных перегородок твердые частицы перемещаются в плотной фазе сверху вниз и охлаждаются, а затем при соприкосновении с выходящими из зоны *2* реакционными газами нагреваются за счет тепла этих газов. Поток реакционных газов, увлекающий твердые частицы, поступает в находящуюся над зоной *1* сепарационную зону *3*, где твердые частицы отделяются и собираются внизу, а газы отводятся из верха этой зоны. Г. Р.

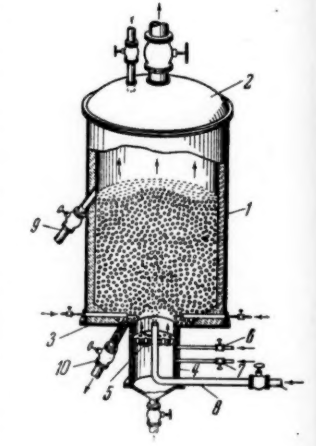


21482 П. Аппарат для контактирования жидкостей. Карни (Apparatus for liquid — liquid contacting. Carney Samuel C.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2672406, 16.03.54

Аппарат (А) для контактирования жидкостей (Ж) различного уд. веса имеет цилиндрич. корпус, в котором установлены на общем вертикальном валу турбинные мешалки. На стенках корпуса укреплены поперечные перегородки, делящие его на камеры. Внутри камер установлены концентрич. с корпусом гильзы, которые крепятся к стенке корпуса. Часть гильзы, в которой заключена мешалка, перфорирована, причем через эти отверстия более легкая Ж поступает в камеру. На валу укреплены перфорированные трубы, расположенные концентрично относительно стенок камер. Через трубы в камеры вводится более тяжелая Ж. А имеет привод для вращения мешалок со скоростью, достаточной для того, чтобы вблизи перфорированной части гильз образовалась сплошная фаза тяжелой Ж, а вблизи перфорированной части рукавов — сплошная фаза легкой Ж; в нижней и верхней частях А находятся сборники для Ж. Е. А.

21483 П. Метод и аппарат для контактирования твердых тел с газами. Ли, Краус, Поэл, Поэл (Method and apparatus for contacting solids with gases. Lee Lewis Vandergrift, Krause Fred, Pawel Morton T., Pawel Janette B.). Пат. США 2689973, 28.09.54

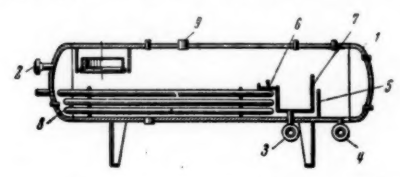
Запатентован аппарат (см. рис.) для контактирования газов с твердыми частицами, находящимися в псевдоожиженном состоянии. Аппарат состоит из цилиндрич. камеры *1* с крышкой *2* и днищем *3*, в центре которого расположен штуцер *4* с перфорированной пластинкой *5*. Газ подается в аппарат по трубам *6* и *7* и удаляется из него через штуцера на 2. Твердые частицы подаются по трубе *8* и выводятся по трубе *9*. Освобождение аппарата от твердых частиц производится по трубе *10*. М. П.



21484 П. Аппарат для сепарации при низкой температуре. Де-Янг, Коггинс (Low temperature separating units. DeYoung Charles Edward, Coggins Robert W.) [National Tank Co.]. Пат. США 2711826, 28.06.55

Аппарат (см. рис.), предназначенный для разделения воды и углеводородов, состоит из корпуса *1*, снабженного штуцерами для входа смеси *2*, отвода углеводородов *3*, воды *4* и газов *9*, нагревательного устройства *8* и приспособлений для регулирования постоянных уровней воды и углеводородов. Постоянный уровень нижнего (водн.) слоя поддерживается при помощи переливного порога *5*, а верхнего (углеводо-

родного) слоя — при помощи переливного порога *6*. Отбор углеводородов и невозможность их смещения после сепарации с водн. слоем обеспечиваются при помощи перегородки *7*, расположенной выше *6*. Нагрева-



тельное устройство *8*, расположенное в нижней части аппарата между входным и выходным штуцерами, обеспечивает плавление вымерзшей воды. В. К.

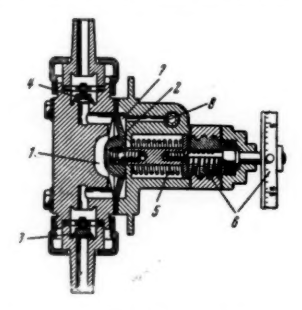
21485 П. Система трубок для направления движения катализатора при выходе из контактного аппарата. Эванс (Pipe system for guiding contact material between upper and lower zones. Evans James E.) [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2697654, 21.12.54

Трубопровод *1* (см. рис.), отводящий катализатор (К) из нижней зоны корпуса *2*, расположен вдоль оси корпуса и сообщен с его днищем системой трубок. К движется сверху вниз под действием собственного веса и ссыпается в трубки *3*, общая площадь поперечного сечения которых рассчитана на пропуск всего кол-ва К. Трубки *3* сообщены наклонными трубками *4* с трубками *5*, имеющими больший диаметр, которые в свою очередь сообщаются наклонными трубками *6* с трубками *7*, имеющими еще больший диаметр. Последние наклонными тубками *8* соединены с отводящим трубопроводом *1*. Н. К.



21486 П. Питатель для химикатов. Хьюз (Chemical feeder. Hughes Walter J.) [Infilco Inc.]. Пат. США 2675758, 20.04.54

Устройство (см. рис.) для регулируемой подачи жидких химикатов выполнено в виде диафрагменного насоса с рабочей камерой *1*, эластичной диафрагмой *2*, всасывающим *3* и нагнетательным *4* клапанами. При



всасывании *2* отжимается пружиной *5*, натяжение которой регулируется винтом *6*. При нагнетании *2* приводится в движение давлением жидкости, подаваемой в зазор *7* по каналу *8*. Н. П.

См. также: Процессы: гидродинамич. 18955, 20027, 20101, 20132, 20178, 20250, 21060, 21160; тепловые 18691, 20955; механич. 20866; массопередачи 18687, 18718, 18743, 20238, 20261, 21122. Реакционные аппараты 20257. Др. вопр. 20841

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

21487. Основы электронных методов измерения и регулирования в промышленности. Линденховиус (Grundlagen elektronischer Messung und Regelung in der Industrie. Lindenhovius H. J.), Microtecnic, 1955, 9, № 3, 159—165 (нем.)

Приведены данные, характеризующие основные преимущества электронных приборов и методов измерения и регулирования, а также требования к элементам, преобразующим измеряемую величину в электрическую. Разбираются основные методы измерений: отклонения (прямого отсчета) и компенсационный. Указываются преимущества второго метода и принципиальные схемы ручных и автоматич. компенсаторов постоянного и переменного тока. И. И.

21488. Выбор датчика. Басьер (Comment choisir un capteur. Bassière M.), Laboratoires, 1955, № 13, 7—16 (англ., франц.)

Приводится определение датчика как устройства для восприятия измеряемой величины и преобразования ее в определенную другую величину, чаще всего электрическую. Описывается порядок составления технич. условий на датчик. Дается компактная таблица возможных принципов осуществления датчиков для измерения неэлектрич. величин с преобразованием в электрич. величину. В. Р.

21489. Структурные схемы технологических процессов. Кемпбелл (Signal flow diagrams for process evaluation. Campbell Donald P.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, part 1, № 3, 409—413 (англ.)

Для составления дифференциальных ур-ний, описывающих динамику технологич. процессов, необходимо предварительно составить структурные схемы этих процессов. Приводится рекомендуемая для составления этих схем символика. На примерах простого теплового процесса и теплового процесса с хим. р-цией показывается методика составления структурных схем. И. И.

21490. Тягомер. Мищак (Ciągomierz. Miszczak M.), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 5, 201 (польск.)

21491. Дифференциальные регуляторы давления ДРД. Белозерский С., Слободкин М., Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1955, № 1, 19—29

Описание устройства и области применения дифференциальных регуляторов давления (ДРД), служащих для поддержания разности давлений. ДРД являются регуляторами прямого действия; нормально открытые (ДРД-ДЗ) и нормально закрытые (ДРД-ДО), обеспечивают постоянную разность давлений в пределах 0,5—1,5 *кг/см²*, имеют проходное сечение ~20 *мм²* и предназначены для неагрессивных сред при т-ре не выше 60°. Максим. неравномерность регулирования равна 0,207 *кг/см²*. Приведены схемы применения ДРД-ДО для: 1) измерения уровня жидкости в емкости, находящейся под переменным давлением; 2) уплотнения сальникового устройства вала насоса со стороны нагрузки; 3) уплотнения сальникового устройства на горячем насосе, где нужна постоянная обратная циркуляция уплотняющего масла. Г. К.

21492. О расчете и проектировании ротаметров для измерения расходов жидкости. Гильзин К. А., Измерит. техника, 1955, № 4, 6—12

Излагается практически удобный метод расчета и выбора основных параметров ротаметра (Р). На основании применения теоремы Бернулли о течении несжимаемой жидкости выводятся исходные ур-ния для расчета Р. При проектировании Р на его чувстви-

тельность можно воздействовать изменением параметров поплавка и трубки. Для облегчения и ускорения расчета Р приведены расчетные номограммы и пример пользования ими. Применение номограмм делает расчет Р наглядным и облегчает варьирование различными параметрами Р с целью обеспечения заданных значений расхода жидкости через Р и цены деления его шкалы. М. Л.

21493. Ультрафиолетовый спектрофотометр для автоматического регулирования. Кемпбелл, Годин (Ultraviolet spectrophotometer for automatic control. Campbell G. G., Godin J. B.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 7, 1413—1417 (англ.)

Описывается применение самопишущих УФ-спектрофотометров типа DUR фирмы Beckman для автоматич. регулирования процессов произ-ва 1,3-бутадиенов и *н*-бутиленов в пром-сти синтетич. резины. Спектрофотометр состоит из источника УФ-лучей, источника электропитания, монохроматич. устройства для выделения лучей с требуемой длиной волны, поглотительной камеры, измерительного фотоэлемента с системой усиления и электронного самопишущего потенциометра с пневматич. регулятором. Прибор снабжен устройством, которое каждые 5 мин. подает в поглотительную камеру в течение 1 мин. воздух для автоматич. корректировки нуля. Все электрич. выключатели в реле с открытыми контактами помещены во взрывозащищенный корпус, а части измерительной установки, содержащие электронные устройства, продуваются сжатым воздухом для предохранения от попадания в них паров углеводородов. Приведены схемы регулирования ректификационных колонн с использованием описанного прибора. Л. Ш.

21494. Значение и точность электрометрического определения величины pH. Рёйтер, Рейхель (Bedeutung und Genauigkeit elektrometrischer pH — Messungen. Reuther Hellmut, Reichel Gertraude), Chem. Technik, 1955, **7**, № 7, 388—392 (нем.)

Для повышения точности электрометрич. определения pH рекомендуется: применять две независимые электродные системы (напр., водородный и хингидронный, водородный и стеклянный электроды); пользоваться «цепями без переноса» (хлоросеребряный вспомогательный электрод); пользоваться буферными р-рами, проверенн. по водородному электроду. Л. Б.

21495. Техническое использование γ-лучей для измерения однородности материалов. Гаррис, Мигилл (Techniques used in measuring uniformity of materials with gamma radiation. Harris John N., Megill Lawrence R.), Nondestruct. Testing, 1953, **11**, № 6, 9—13 (англ.)

Описывается прибор, предназначенный для непрерывного измерения однородности материала и записи результатов самопишущим аппаратом типа Speedomax. γ-Источник подвешен на кронштейне над горизонтальной платформой и может перемещаться в вертикальной плоскости. Регистратор излучения установлен жестко под платформой. Платформа может перемещаться в горизонтальной плоскости автоматически при помощи программного механизма или вручную. В качестве γ-источников применялись кобальт-60, тантал-182, цезий-134 и селен-75. Для регистрации излучений применялись счетчики с кристаллами NaJ, активированными Ta. Так как кристаллы NaJ гигроскопичны, счетчик окружают Al-фольгой. Счетчик и батареи помещены в Al-цилиндр, обогреваемый снаружи. Рабочая т-ра 30° поддерживается с точностью 0,01°. Для измерения тока фототрубки (10^{-9}—10^{-10} *а*) применен электродинамич. электрометр с высокой стабильностью и небольшим дрейфом. Калибровка прибора производится измерением стандартных образцов, соизмеримых с исследуемыми материалами. Описываемый прибор дает возможность отличить изменение в массе на единицу площади в 0,01%. В результате длительной работы на приборе время измерений доведено до 10 сек. при точности 0,1%. Подобные приборы могут быть использованы в пром-сти для качеств. контроля материалов. Г. К.

21496. Анализ систем регулирования технологических процессов. Хойт, Стантон (Analyzing process control systems. Hoyt P. R., Stanton B. D.), Petrol. Refiner, 1953, **32**, № 10, 115—119 (англ.)

Описываются динамич. испытания ректификационной колонны с точки зрения улучшения устойчивости и увеличения скорости реагирования системы регулирования. Система регулирования ее т-ры каскадного типа, т. е. пневматич. регулятор т-ры, получая сигнал от чувствительного элемента, установленного на объекте, воздействует на задание регулятора расхода, который регулирует тепловой поток, идущий в рибойлер. Испытания ограничивались главным образом снятием динамич. и статич. характеристик объекта. Испытания велись с помощью методов частотного анализа и единичного толчка. Последний выполнялся путем мгновенного изменения контрольной точки регулятора, когда цепь регулирования была разомкнута. Частотные испытания проводились с помощью генератора синусоидальных колебаний, выход которого подавался на исполнительный механизм. Испытания показали, что улучшения качества регулирования можно достигнуть уменьшением постоянных времени средств регулирования. Прежде всего может быть уменьшено запаздывание температурного чувствительного элемента путем использования чувствительного элемента, реагирующего не только на отклонение т-ры, но и на скорость отклонения. Компенсирование «мертвого времени», которое вводит запаздывание, необходимо производить с помощью устройства, которое давало бы опережение, но не давало бы увеличения амплитуды. Блок предварения не вполне удовлетворяет этим требованиям, так как с увеличением опережения в нем происходит увеличение усиления. Таким образом, снятие частотных характеристик объекта позволяет улучшить качество регулирования. Г. О.

21497. Общий обзор состояния техники дозирования жидких (до очень вязких) сред в химической и смежных отраслях промышленности. Кнапштейн (Allgemeiner Ueberblick über den Stand der Dosier- und Zumesstechnik flüssiger bis hochviscoser Medien in der chemischen und verwandten Industrie. Knappstein Heinz), Chem. Rundschau, 1955, **8**, № 9, 188—189 (нем.)

Кратко описываются следующие приборы для дозирования жидкостей. 1. Автоматич. весы с резервуаром и электромагнитным клапаном, применимые также для смешения жидкостей. 2. Дозирующие клапаны. 3. Регуляторы расхода с диафрагмой. 4. Насосы с многоячеистым ротором из неопрена. 5. Мембранные насосы (точность ±5%). 6. Наиболее совершенными дозирующими устройствами и одновременно насосами являются пропорциональные поршневые насосы, дающие точность ±0,5%. Они хорошо регулируются, пригодны для всех жидкостей и могут работать против среднего и высокого давлений. При диаметрах поршня от 3 *мм* до 125 *мм* имеют производительность от нескольких *см*³/*час* до многих *м*³/*час*. В. Р.

21498. Система для автоматического дозирования жидкости в несколько реакторов. Смит, Лудка (Automatic metering system charges liquid to bank of reactors. Smith J. E., Ludka W. R.), Chem. Engng, 1954, **61**, № 6, 254 (англ.)

Рассмотрена автоматически работающая система, состоящая из командного электрич. прибора, четырех

соленоидных клапанов, из которых два являются нормально открытыми, два — нормально закрытыми, интегрирующего счетчика электрич. импульсов, мерного переливного бачка и центробежного насоса. Изменение дозировки производится соответствующей перенастройкой командного прибора. К. К.

21499. **Устройства для смешения вязких жидкостей.** **Хан** (Mischeinrichtungen fur zähe Flüssigkeiten. Hahn B. v.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 4, 291—293; Erdöl und Kohle, 1954, 7, № 12, 830—832 (нем).

Измерение расхода вязких жидкостей дроссельными расходомерами не может обеспечить требуемой точности измерения. Рекомендуется применение объемных счетчиков, в частности счетчиков с вращающимся поршнем, позволяющих получать точность измерения до $\pm 0,5\%$ даже при изменениях вязкости в 10 раз. В периодич. процессах для ручного регулирования смешения достаточно применения обычного счетчика со сбросом показаний. Эти процессы можно автоматизировать путем установки счетчиков с предварительной установкой заданного кол-ва, при достижении которого автоматически прекращается подача жидкости. Для контроля и регулирования непрерывных процессов необходимо дифференцирующее устройство к счетчику, позволяющее определять мгновенное значение расхода. В качестве такого устройства можно применять дистанционный тахометр. Приведена принципиальная схема и краткое описание автоматич. регулятора смешения с двумя счетчиками, связанными между собой винтовым дифференциалом, благодаря чему импульс регулирования зависит от отношения расходов. Заданное значение этого отношения устанавливается путем изменения передаточного числа между одним из счетчиков и дифференциалом. И. И.

21500. **Необычные установки регулирования и измерения расхода газа.** **Петри** (Nicht alltägliche Gasdruckregel-und Meßanlagen. Petry Johannes), Gas-und Wasserfach, 1954, 95, № 11, 342—344 (нем.)

Описаны 2 регулятора (Р) давления газа. 1-й Р отличается чрезвычайно большим диапазоном изменения давления на его входе (0,05—6 *кГ/см²*). Р использует для своей работы энергию давления регулируемого газа. Он потребляет 0,14 *м³/час* газа при малых давлениях на входе и 0,41 *м³/час* при давл. 6 *кГ/см²*. Р поддерживает давление на выходе 100 *мм* вод. ст. с неравномерностью 20 *мм* вод. ст. при максим. расходе газа через Р до 1500 *нм³/час*. 2-й Р служит для понижения давления природного газа с 200 *кГ/см²* до 200 *мм* вод. ст. при максим расходе 3300 *м³/час*. И. И.

21501. **Вентиль для ультравысокого вакуума.** **Билс, Аллен** (Ultra-high vacuum valve. Bills D. G., Allen F. G.), Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, № 7, 654—656 (англ.)

Разработан цельнометаллич. вентиль (В). Уплотнение между плунжером и седлом достигается прокладкой из Ag, помещенной внутри канавки в теле В так, что эта прокладка не может вытечь при высоком давлении (11 000 *кг/см²*), создаваемом винтом В. Осевое давление этого винта передается клапану через упорный шариковый подшипник и никелевую мембрану, заменяющую сальниковое уплотнение. В обеспечивает плавное уменьшение расхода через него от 1 *л/сек* до 10^{-14} *л/сек* и меньше. Стеклянная коммуникация приваривается к коваровым ниппелям В. Приводятся данные технологии пайки и термообработки В для обеспечения малой газоотдачи, а также методика испытаний В на утечку. И. И.

21502. **Автоматический контроль вакуума.** **Накаяма, Курихара** (Automatic vacuum control. Nakayama, M., Kurih a raT.), Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, № 7, 727—728 (англ.)

Для автоматич. регулирования вакуума при вакуумной обработке металлов предлагается применить вакуумметр Филипса, работающий на переменном токе. Датчик вакуумметра управляет сеткой тиратрона, в анодной цепи которого включено реле, прекращающее нагрев обрабатываемого металла при повышении давления выше установленного. При достижении нужного вакуума нагрев металла снова включается. Заданная точка вакуума может быть установлена в пределах от 10^{-6} до 10^{-4} *мм* рт. ст. делителем напряжения на выходе датчика. И. И.

21503. **Системы блокировки и сигнализации, обеспечивающие достаточную защиту химических процессов.** **Харбо** (Adequate safety interlock and alarm systems for chemical processes. Harbaugh Frederick L.), ISA Journal, 1955, 2, № 2, 45—47 (англ.)

Для обеспечения защиты технологич. процессов хим. пром-сти система блокировки и сигнализации должна удовлетворять следующим основным требованиям: 1) все основные, крит. параметры процесса должны быть защищены сигнализацией и блокировкой; 2) необходимо иметь возможность проверки сигнализации без нарушения процесса; 3) всякая неисправность в приборах сигнализации и блокировки должна вызвать аварийный сигнал или срабатывание блокировки. Приведены схемы защиты трех процессов (реактора прерывного действия, тройного испарителя и ректификационной колонны). Применение системы защиты позволяет одному оператору обслуживать большее число установок и понижает расходы на страхование. Однако основной экономич. эффект от защиты заключается в устранении потерь продукта. Так напр., потери дистиллата в колонне только в одном случае повреждения отвода конденсата могут окупить всю стоимость системы защиты. И. И.

21504. **Сигнализация загорания с помощью ионизационной камеры.** **Бонне** (La prédétection ionique d'incendie. Bonnet J.), Mecanic, 1954, № 9, 4 р. (франц.)

Описывается электрич. измерительная схема ионизационного сигнализатора загорания, конструкция которого была описана ранее (РЖХим, 1955, 57464). Измерительная ионизационная камера соединена последовательно с сравнительной ионизационной камерой, облучаемой радиоактивным препаратом. Общая точка этих камер соединена с управляющей сеткой триода. При наличии продуктов горения уменьшается ионизационный ток в измерительной камере, возрастает её сопротивление и, следовательно, уменьшается разность потенциалов на зажимах камеры сравнения. При этом между сеткой и катодом возникает разряд, внутреннее сопротивление лампы сильно уменьшается и ток в цепи лампы, образующий сигнальный импульс, резко возрастает. Для усиления импульса между катодом и сеткой включают конденсатор. Применение ионизационной камеры сравнения вместо обычного сопротивления позволяет компенсировать изменение т-ры и давления воздуха, кроме того камера имеет практически бесконечное сопротивление. Лампа покрыта особым тонким изоляционным слоем, обеспечивающим высокую степень изоляции (10^{12} *ом*). Прибор выполнен в водо- и пыленепроницаемом исполнении. Чувствительность сигнализатора по току составляет $3 \cdot 10^{-11}$ *а*. А. Н.

21505. **Опыт автоматического регулирования процесса нейтрализации при помощи электронного потенциометра.** **Зак И. З., Вольперт И. Р.**, Мед пром-сть СССР, 1955, № 3, 13—15

Описан опыт автоматич. регулирования процесса нейтр-ции в произ-ве медикаментов. Применен метод сравнения потенциалов двух платиновых электродов, один из которых помещается в рабочую жидкость, а

ХИМ

другой — в сравнительный (эталонный) р-р с заданной величиной pH. Исследование такого датчика с электронным потенциометром ЭПД-17 и электромагнитным вентилем в качестве 2-позиционного регулирующего органа дало надежное автоматич. регулирование процесса нейтр-ции рабочей жидкости. А. Л.

21506. Автоматизация станции дистилляции цеха кальцинированной соды содового завода. Лис Ф. Е., Тр. Всес. ин-та содовой пром-сти, 1954, 7, 178—190

Описаны: система контроля расхода пара, фильтровальной жидкости и известкового молока, т-ры парогазовой смеси, давления в дестиллере и уровня фильтровой жидкости, система дистанционного управления расходом фильтровой жидкости и автоматич. регулирование расхода пара на станции дестилляции цеха кальцинированной соды. А. М.

21507. Техника регулирования в промышленности резины и пластмасс. Ланг (Die Regelungstechnik in der Gummi- und Kunststoff-Industrie. Lang Maximilian), Gummi und Asbest, 1954, 7, № 4, 172, 174—178 (нем.)

Рассматриваются условия и методы автоматического регулирования, необходимые для получения равномерного распределения т-ры в прессформах с паровым и электрич. обогревом. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 8877. И. И.

21508. Автоматическое регулирование в нефтяной промышленности. Мак-Каллум (Automatic control in the petroleum industry — a case study. McCallum I.), Instn Prod. Engrs J., 1955, 34, № 8, 539—546 (англ.)

Описываются особенности автоматич. регулирования (Р) в нефтяной пром-сти на примере Р установки каталитич. крекинга с пылевидным катализатором. Установка состоит из реактора, регенератора и последующей фракционирующей колонны. Регулируются: т-ра в реакторе (путем изменения скорости циркуляции катализатора); давление в реакторе (изменением давления на приеме газокомпрессора колонны); уровень катализатора (по разности давлений над слоем катализатора и ниже него), с воздействием на скорость удаления отработанного катализатора. Режим регенератора автоматически устанавливается в соответствии с режимом реактора, отдельному Р подвергается лишь давление в регенераторе. Фракционирующая колонна регулируется в основном обычным образом. Дальнейшее развитие Р в нефтяной пром-сти должно идти в направлении Р непосредственно по качеству выходного продукта (в частности по вязкости) внедрения вычислительных машин для нахождения оптимальных режимов установки, связанного Р нескольких установок. В. Р.

21509 П. Автоматические системы регулирования температуры. Браун (Automatic temperature control systems. Brown W. J.), Англ. пат. 695321, 5.08.53

Чувствительный элемент системы автоматич. регулирования т-ры состоит из одного или нескольких конденсаторов с диэлектриком, чувствительным к изменениям т-ры (виннокислый K-Na или титанат Ba или Sr), соединенных последовательно с индуктивностью и образующих фазовращающий контур, управляющий точкой зажигания одного или пары тиратронов. Тиратрон управляет органом, регулирующим т-ру. Рабочая т-ра определяется главным образом природой диэлектрика, но может быть установлена электрически путем изменения параметров контура. И. С.

21510 П. Устройство для получения сигнала регулирования от скорости изменения температуры (Temperature change-signal devices) [Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd]. Англ. пат. 693642, 1.07.53

Устройство для получения сигнала регулирования, пропорционального скорости изменения т-ры, отличается тем, что применены два дилатометрич. стержня с разным сечением, чем достигается их разная тепловая инерция. Сигнал получается от рычажного дифференциала как разность перемещения обоих стержней. При регулировании т-ры в паровой турбине рекомендуется изготавливать стержни из нержавеющей стали и придавать им сечение, подобное крит. деталям (лопаткам) турбины. И. И.

21511 П. Метод и аппарат для регулирования выделения соединения с двойными сопряженными связями из многокомпонентной смеси. Матис, Ван-Перри, Мак-Ком (Method and apparatus for controlling the separation of conjugated double bond compounds from multicomponent mixtures. Mathis Clyde H., Van Perry Maynard, McCombs J. B., Jr). Пат.США 2696464, 7.12.54

Предлагается способ регулирования нагрева дистилляционной колонны для указанной цели. Регулирование осуществляется по спектрофотометру, состоящему из источника УФ-света, измерительной ячейки и фотоэлемента. В измерительную ячейку подаются попеременно то проба с промежуточной тарелки колонны, то воздух. При этом с помощью электропневматич. устройства регулируются соответствующие потенциометры, балансируя таким образом измерительный прибор. Электропневматич. устройство воздействует также на подачу тепла в колонну. В. Р.

21512 П. Прибор для измерения (кинематической) вязкости жидкостей (низкой вязкости) (Apparatus for measuring the [kinematic] viscosity of [low-viscosity] liquids) [British Thomson-Houston Co.]. Англ. пат. 711851, 14.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 2, i311—i312 (англ.)

Внутренний цилиндр ротационного вискозиметра имеет прямоугольную правую и левую резьбу, направленные к середине цилиндра. Гладкая внутренняя поверхность внешнего цилиндра точно соответствует гребням резьбы. Оба цилиндра погружены в сосуд с измеряемой жидкостью. Вязкость измеряется по перепаду давления при вращении. В. Р.

21513 П. Устройство для измерения величины pH жидкостей. Мейснер, Герстенбергер (Vorrichtung zur Messung des pH-Wertes von Flüssigkeiten. Meissner Ernst, Gerstenberger Hors). Пат. ГДР 8618, 24.11.54

Устройство, отличающееся тем, что измерительный сосуд (из стекла или стекловидной пластмассы), электрод сравнения (напр. каломельный), солевой мост и индикаторный электрод (напр. водородный) окружены рубашкой, через которую циркулирует термостатированная вода. Этим достигается постоянство т-ры измерительной системы. Л. Б.

21514 П. Прибор для измерения величины pH. Манцелль (Device for measuring the pH. Mantzell Ernst). Пат. США 2684938, 27.07.54

Патентуемая электродная система характеризуется конструкцией каломельного электрода. Для увеличения контактной поверхности металлич. контакт электрода сделан в виде спирали, погруженной в сосуд с ртутно-каломельной пастой. Сосуд помещается в р-р электролита. Контакт с внешней средой осуществляется через пористую пробку, поверхность которой согласована по сопротивлению с контактом электрода. Л. Б.

21515 П. Метод и прибор для непрерывного контроля за величиной pH водных дисперсий с помощью стеклянных электродов. Конструкция pH-электродов. Инголд (Method and device for the continuous control of the pH value of aqueous dispersions with glass electrodes. Construction of pH electrodes. Ingold W.). Англ. пат. 695776, 19.08.53

Поверхность электрода непрерывно очищается с помощью надетого на него кольца из резины (или подоб-

ного ей материала), непрерывно движущегося взад и вперед в вертикальном направлении; кольцо соединено со стержнем, приводимым в движение кривошипом. Для уплотнения стержня применен сильфон — или сальник. И. С.

21516 П. **Способ регулирования величины pH в протекающих жидкостях с помощью нескольких электродных систем.** **Швабе** (Verfahren zur Regelung des pH-Wertes in strömenden Flüssigkeiten mit mehreren Elektrodensystemen. Schwabe Kurt). Пат. ГДР 8461, 4.11.54

Патентуются способ и устройство для автоматич. регулирования величины pH в протекающих жидкостях, характеризующиеся тем, что: а) измерительные электроды размещаются в разных местах контролируемой среды и включены так, что их э. д. с. при приливании подкрепляющего р-ра взаимно усиливаются или ослабляются, препятствуя перерегулированию; б) э. д. с. электродов используется для управления исполнительным механизмом с помощью фотоэлектрич. реле и зеркального гальванометра. Стеклянные электроды, используемые в этих системах, могут заполняться буферами с различной величиной pH. Л. Б.

21517 П. **Поршневой дозатор для жидкостей** (Apparatus including a reciprocating plunger for delivering measured quantities of liquid) [Winget, Ltd]. Англ. пат. 696942, 9.09.53

Дозирующий поршневой насос для жидкостей с приводом от гидравлич. поршневого двигателя с возвратно-поступательным движением. Ход поршня определяется установкой ограничительного кольца. Цилиндр с подающим поршнем помещен внутри резервуара с дозируемой жидкостью. Для удаления воздуха из-под подающего поршня в последнем имеется клапан с поплавком. И. И.

21518 П. **Система автоматического регулирования нагрузки фильтровальной станции** (Automatic systems for adjusting a filtration plant, operated by the filtered water requirement) [Chabal and Cie. C.]. Англ. пат. 693101, 24.06.53.

Нагрузка отдельных элементов фильтровальной станции (фильтров, водоотстойников и т. д.) автоматически синхронизируется при помощи поплавковых регуляторов уровня прямого действия, устанавливаемых на входе воды в эти элементы, в зависимости от потребления фильтрованной воды. И. И.

21519 П. **Прибор для определения утечки** (Leak detector) [Wingfoot Corp.]. Англ. пат. 719272, 1.12.54 [Ruber Abstrs, 1955, **33**, № 3, 129 (англ.)

Патентуемое устройство для определения утечки жидкости из контейнера (напр., авиационного горючего) отличается тем, что вблизи места предполагаемой утечки помещается элемент из электропроводного пластич. материала (напр., электропроводной резины), проводимость которого изменяется под влиянием жидкости. Элемент включается в цепь измерительного прибора, отмечающего всякое изменение величины тока через систему. Электропроводность элемента и его чувствительность могут быть изменены подбором ингредиентов. Л. Б.

См. также: Контроль состава 19644—19646. Контроль общетехнических параметров 19691, 16992, 19708, 19714

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

21520. **Роль производственной санитарии в промышленности. Сенн** (The role of the industrial sanitarian in. Senn Chas L.), Mod. Sanit., 1955, **7**, № 6, 21—24, 46—48 (англ.)

21521. **30 лет микроанализа и его значение в профилактике свинцовых отравлений. Тартлер, Некке** (30 Jahre Mikrobleianalyse und ihre prophylaktische Bedeutung für Bleierkrankungen. Tartler G., Necke A.), Prophylaxe, 1955, **1**, № 10, 443—444 (нем.)

История применения в Германии микроанализа жидкостей организма на содержание Pb в целях диагностики и профилактики свинцовых отравлений. И. С.

21522. **Синильная кислота. Часть III. Токсическое действие. Способы спасения отравленных. Сентек, Орлевская** (Cyjanowodór. Część III. Toksyczne działanie cyjanowodoru i sposoby ratowania zatrutych. Sentek Antoni, Orlewska Maria), Ochrona pracy, 1954, **8**, № 12, 428—431 (польск.)

Обзор. Описывается клинич. картина отравления HCN в зависимости от ее конц-ии во вдыхаемом воздухе и времени воздействия, механизм действия яда, противоядия, их сравнительная эффективность, меры первой помощи. Рекомендуется всегда иметь на предприятиях, где есть опасность отравления HCN, заранее развешенными по 0,5 *г* нитрита натрия и по 2 *г* тиосульфата натрия, растворяемые перед употреблением в 100 *мл* дистилл. H_2O и принимаемые при легком отравлении. Библ. 19 назв. Часть II см. РЖХим, 1955, 34247. И. С.

21523. **Отравление марганцем. Пеньяльвер** (Manganese poisoning. Peñalver Rafael), Industr. Med. and Surg., 1955, **24**, № 1, 1—7 (англ.)

Установлено, что Mn попадает в организм главным образом с вдыхаемым воздухом, проникает в нервные клетки головного и спинного мозга, в печень, накапливается в организме; выводится преимущественно с калом. Длительность работы до первых признаков отравления колеблется от 49 дней до нескольких лет. Большое значение имеет индивидуальная чувствительность и условия труда, наличие сверхурочных работ. Излагается невропсихопатологич. симптоматика отравления, результаты клинич. и биохимич. исследования крови, мочи и др. Для лечения рекомендуется витамин B_1, димеркаптопропанол, кальциевая соль этилендиаминтетрауксусной к-ты. И. С.

21524. **Промышленная токсикология. Хантер** (Industrial toxicology. Hunter Donald), J. Pharmacy and Pharmacol., 1953, **5**, № 3, 145—157 (англ.)

Ряд хим. соединений, нашедших за последнее время широкое применение в пром-сти и сельском хозяйстве (бериллий, кадмий, осьмий, ванадий и некоторые их соединения, а также динитро-*о*-крезол и органич. фосфорные инсектициды, содержащие тетраэтилпирофосфат, гексаэтилтетрафосфат, диэтил-*п*-нитрофенилтиофосфат и октаметил пирофосфорамид) обладает выраженным токсическим действием. Описаны клинические проявления, течение и исход острого и хронического отравления указанными в-вами. Дана их краткая токсикологическая характеристика. Указаны лечебные мероприятия при отравлении, а также меры по профилактике и технике безопасности в условиях пром-сти и сельского хозяйства. Е. Г.

21525. **Течение профессиональных заболеваний. Сатурнизм. Ремон** (Évolution des maladies professionnelles: le saturnisme. Raymond V.), Arch. malad. profess., 1954, **15**, № 6, 496—499 (франц.)

Описаны результаты наблюдения 52 случаев заболеваний, вызванных свинцовыми отравлениями. Приведены данные клинич. и лабор. исследований. Установлена недостаточность наблюдений в течение 3 лет с момента начала работы с Pb. С. Я.

21526. **Несчастные случаи на предприятиях химической промышленности и меры по их предупреждению.** **Таканаси** (化學工業における災害とその防止對策. 高梨湛), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 5, 433—436 (япон.)

21527. **Полуколичественный метод определения малых количеств окиси углерода в воздухе.** **Клеман, Масман, Шпрехер** (Ein halbquantitatives Verfahren zur Bestimmung geringer Mengen Kohlenoxyd in der Luft. Kleemann H., Massmann W., Sprecher D.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1955, 5, № 3, 87—91 (нем.)

Видоизменен метод DSIR I (1939 г.), основанный на восстановлении $PdCl_2$ до Pd. Кусок фильтровальной бумаги, смоченный 1%-ным р-ром $PdCl_2$ и отжатый между листами бумаги, помещают во фланец из винидура, с просветом 5 *мм*, через который протягивают 1000 *л* воздуха в течение 15 мин. Пятно против отверстия фланца появляется на бумаге через несколько минут при содержании CO в воздухе 0,5 об.%, через 2—4 часа при 0,05 об.% CO, через 24 часа при 0,005-об.% излишек $PdCl_2$ смывают 1%-ным р-ром NH_3. Более точно содержание CO определяется по калибровочной кривой, составленной по стандартам, полученным при известных содержаниях CO. Газ для составления стандартов получают при добавлении по каплям HCOOH к конц. H_2SO_4 при 140°, затем его переводят в эксикатор емк. 50 *л* и хранят при 0° и 760 торр. Метод применим при содержании CO в пределах 0,005—0,12 об.%. Дан чертеж фланца. Н. С.

21528. **Меры безопасности на японских предприятиях, производящих или использующих серную кислоту.** **Хори** (わが國の亜硫酸被害對策. 堀省一朗), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind., 1955, 6, № 4, 310—314 (япон.)

21529. **Образцы спецодежды, утвержденные Центральным институтом охраны труда.**— (Wzory ochron osobistych, satwierdzone przez Centralny Instytut Ochrony Pracy.—), Ochrona pracy, 1955, 9, № 6, 186 (польск.)

Даны образцы однопальцевых кожаных рукавиц, предназначенных для работ, не требующих точности движений. С. Я.

21530. **Проблемы личной защиты для рабочих.** **Штамбук** (Problematika ličnih zaštitnih sredstava za zaštitu naših radnika. Štambuk Dinko), Tehnika, 1955, 10, № 5, 781—784 (хорв.)

Назначение, классификация, применение защитных средств и правила ухода за ними. Е. С.

21531. **Изучение размеров частиц пыли, отложившихся в легких при вдыхании запыленного воздуха.** **Поликар, Колле** (Recherches sur la taille des particules, déposées dans les diverses régions pulmonaires au cours de la respiration dans un air empoussiéré. Policard A., Collet A.), Arch. malad. profess. 1955, 16, № 3, 239—242 (франц.)

Установлено, что альвеол здоровых легких достигают пылинки размером $<2\mu$, составляющие 95% угольной пыли. Такой же величины частицы обнаружены в плевре. В верхних дыхательных путях задерживаются пылинки размером 2—4 μ, составляющие 5% пыли. С. Я.

21532. **Аэрозоли и защита от них рабочих.** **Кацуки** (煙霧體とその對策. 勝木新次), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind., 1955, 6, № 4, 307—309 (япон).

21533. **Загрязнение воздуха заводами, производящими угольные брикеты.** **Акияма, Кога** (筑豊地方の豆炭製造工場周邊の空氣汚濁. 秋山高, 古賀孝輔), 科學, Кагаку, 1953, 23, № 6, 318 (япон).

21534. **Остаточный воздух легких при силикозе и пневмосклерозах токсико-химической этиологии.** **Евгенова М. В.**, Гигиена и санитария, 1955, № 2, 32—38

Результаты обследования больных пневмосклерозом. И. С.

21535. **Определение легочной эмфиземы при силикозе по отношению остаточного воздуха к общей емкости легких.** **Сарторелли** (L'enfisema polmonare nella silicosi giudicato in base al rapporto fra aria residua e volume polmonare totale. Sartorelli Emilio), Med. lavoro, 1955, 46, № 1, 25—34 (итал.; резюме англ., нем.)

Результаты обследования больных силикозом. З. Б.

21536 П. **Метод изготовления пенообразующих веществ.** (Procédé de préparation d'agents moussants et agents obtenus par mise en oeuvre de ce procédé [Phillips et Pain]. Франц. пат. 1044138, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 46, 10555 (нем.)]

Жидкое огнегасительное средство, получаемое гидролизом извести и белоксодержащих в-в с последующим выделением Ca, становится пригодным для тушения горящих гидрофильных жидкостей (спирты, кетоны, простые и сложные эфиры) при добавлении к нему аммониевых солей гептоновой, карбоновой и каприловой к-т, а также стабилизованной с помощью NH_4Cl Zn- или Cu-аммонийной комплексной соли. Напр., 306 *л* 22%-ного р-ра NH_4OH медленно перемешивают при $<60°$ с р-ром $ZnCl_2$ (уд. в. 1,679), не содержащим Fe; затем прибавляют, продолжая перемешивание: 510,2 *л* полученной при гидролизе жидкости (уд. в. 1,180), смесь 30,6 *л* гептанкарбоновой с 15,3 *л* каприловой к-ты и 82 *кг* NH_4Cl; получают 1000 *л* жидкости, которая в виде 4%-ного водн. р-ра применяется в качестве огнегасительного средства. М. Ф.

21537 П. **Химический процесс.** **Нилсен** (Chemical process. Nielsen Morris L.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2648597, 11.08.53

Процесс улучшения огнезащитных свойств растворимого в воде и нерастворимого в аммиаке продукта (П), получаемого нагреванием 1 моля $POCl_3$ и не менее 5 молей безводн. NH_3 при т-ре $<110°$, а затем при 110—150°, состоит в смешивании П с монокарбоновой к-той, имеющей 2—4 атома C, для экстрагирования из П растворимых в к-те компонентов и последующего их удаления. В. К.

См. также: Отравления 19505, 19603; 7170Бх, 7289Бх, 7294Бх

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Аарна А. Я. 20199
Авакян Н. Д. 20932, 20934
Авербух Т. Д. 19727
Аверин Е. К. 21409
Аверьянова Л. Н. 20129
Адамович Л. П. 19015
Адров П. М. 19154
Акимова Л. Н. 18365
Акияма 21533
Аксельруд Н. В. 18896
Аксёнова Ю. В. 19966
Александрова Л. П. 20141
Алексеев Н. Ф. 19612
Алексеев Т. С. 20220
Алексеева З. Д. 19741
Али-Заде А. А. 19078
Алимарин И. П. 19506
Амая 19435
Аминова Г. Г. 21256
Андреев В. М. 19199
Андреева Е. И. 19861
Андреева М. В. 19582
Андреевский А. А. 21431
Антоновская Р. Я. 18384
Аншелес О. М. 18551
Аппенин И. И. 18908 Д
Арефьев А. 20032
Арикава 18391
Архангельский Н. А. 20489
Астахова И. П. 21140, 21141
Астреева О. М. 20035
Атаманчуков Г. Д. 20937
Ахрем А. А. 19164, 19165
Аэров М. Э. 21432

Б

Бабушкина М. Д. 20943
Баканова З. М. 19817
Баклагин А. И. 20238
Баландин А. А. 18832
Балезин С. А. 18400 К
Банковский Ю. А. 19514
Баранник В. П. 21358
Барсанов Г. П. 19079
Бартенев Г. М. 19964, 20666
Башилов А. А. 18440
Беззуб К. Е. 19832
Безобразов Ю. Н. 19814
Бейдин В. К. 19527
Бейнарт 20938
Беленькая Н. Г. 19152
Белетков М. П. 21233
Белобородова Т. И. 19976
Белова А. Д. 20005
Белозерский С. 21491
Белоногов В. Н. 18821, 18822
Беляев И. Н. 18756
Бергман А. Г. 18753, 18755
Бережненко Е. 20026
Березина С. И. 19896
Березовский В. М. 19333
Бибиков Н. Н. 19879
Билык Я. Г. 21271
Бисениек С. К. 20933
Блох Г. А. 21267
Бобков Н. А. 18550
Богатырев П. М. 21375
Богатырева Е. В. 21358
Богачёв Г. Н. 19740
Богданецкий М. 19624
Богданова И. В. 19531
Бойко А. Г. 20043
Бойчинов А. 21149
Болотов Б. А. 19154
Бондарь И. А. 18752
Борзов В. П. 19915
Борисов К. И. 19980
Боровая М. С. 20245
Бородин Л. С. 19076
Ботвинкин О. К. 19969
Бранопольская Р. А. 21207
Брегетова Л. 19868
Броун Ж. Л. 18850
Брусенский А. А. 20136
Брусенцев А. 18382
Будников М. А. 20541 К
Бузданов А. 21349
Букаринова П. В. 19966
Булганин Н. А. 18356
Бумштейн Р. Д. 19163
Бурксер Є. С. 19049
Бутт Ю. М. 20012
Бухман С. П. 18893
Бухтиаров В. Е. 19519
Буянова В. К. 19338
Быстров И. В. 20541 К
Быковец А. И. 19112

В

Вада 18962
Вада 21302
Вайсер В. Л. 19206
Вакано 20733
Вакулова Л. А. 18500
Валяшко Е. Г. 18605
Вартанян С. А. 19166
Васильев Н. 21220
Васильева В. Н. 18790
Васильева С. А. 20679
Ватанабэ 19197, 19239
Ватанабэ 21146
Вахрушев В. А. 19075
Велиев Ш. В. 19201
Венгерова Н. В. 21069
Венус-Данилова Э. Д. 19205
Веркин Б. И. 18637
Верный Е. А. 18465
Веселовская Н. П. 20971
Веселовский В. И. 18824, 18825, 18883
Виноградов В. К. 20252
Виноградова Л. М. 19338
Вишницкая Л. А. 20681
Власов К. А. 19052
Водатурский Г. А. 19527
Водзинская З. В. 20019
Водяков Л. Т. 21273
Воеводский В. В. 18814
Войткевич С. А. 19880
Волков М. А. 20491
Володина Н. Н. 20003
Володкович С. Д. 19844
Волощенко В. И. 18658 Д
Волькенштейн М. В. 19421
Волькенштейн Ф. Ф. 18814
Вольнов И. И. 18761
Вольперт И. Р. 21505
Вольпин М. В. 19188
Вольфсон Н. Г. 19844
Воробейчиков В. А. 19561
Вълчев Б. 21253
Выродов В. А. 20932, 20934
Высоцкий П. А. 18892

Г

Гаек 18940
Гайлевский Л. И. 21010
Галахов Ф. Я. 18752
Галдина Г. М. 19989
Галшина М. Л. 19853
Гальперн Г. Д. 19208
Ганаго Л. И. 19597, 19598
Гао Ци-цзинь 21269
Гар К. А. 19821, 19832
Гатев Т. 20463
Гейман М. А. 20219
Гельперин Н. И. 21436
Геодакян В. А. 18589
Герасимов Я. И. 18362
Гибало И. М. 19506
Гильзин К. А. 21492
Гиммельфарб Б. М. 19067
Гинзбург Д. Б. 19986
Гинзбург О. Ф. 19140
Гинцберг С. А. 21361
Гирко И. П. 21097
Глауберман А. Е. 18484
Глейм В. Г. 20121
Глекель Ф. Л. 20031
Глебова З. К. 19150
Гликман С. А. 20951
Глинка Н. Л. 18395 К
Глузман Г. М. 21265
Глушкова В. П. 19305
Гнусин Н. П. 18871-18873
Гоголь О. Я. 18938
Голик А. З. 18694
Голованов Н. Г. 20958
Головин П. В. 21097
Голуб А. М. 18997
Голубятникова Л. Н. 19966
Гольдер Г. А. 18578
Гольдфарб Я. Л. 18403 К
Гольдштейн М. Е. 19916
Гончаров К. В. 18659 Д
Гончарова И. А. 19587
Горбатая А. И. 19011
Горбенко Ф. П. 19093
Горбунов И. Г. 20937
Горелик Б. М. 20667
Горелик С. М. 19571
Горемыкин В. Э. 19480
Горенбейн Е. Я. 18771
Горин Ю. А. 19152
Гороховская А. С. 18828
Горшкова А. Н. 19912
Госава 20742
Гостунская И. В. 19158
Грабинский Е. К. 20044
Град Н. Е. 21257
Граждан П. Е. 19078
Греков А. П. 19118
Гречушников С. Я. 20029
Григорович Н. Д. 20632
Григорьев Д. П. 18654
Григорьева Н. К. 18762
Гримальский В. Л. 19088
Грум-Гржимайло С. В. 18605
Гуревич А. Б. 19576
Гуревич Б. Е. 20196
Гуржи С. Г. 20247
Гурьянова Е. Н. 18790

Д

Даль В. В. 20942
Дашевский И. 21366
Дашевский М. М. 19221
Двиннянина М. П. 19612
Дегопик И. Я. 19518
Дегтярева Е. С. 21358
Дезидерьев Г. П. 19896
Деликишкин С. Н. 20001
Делимарский Ю. К. 18869
Демина К. Ф. 20131
Демкина Л. И. 19966
Деревянко И. Г. 20188
Дерягин Б. В. 21390
Дешевая А. С. 19859—19861
Джелепов Б. С. 18440
Дианов-Клоков В. И. 19646, 19649
Динулеску И. 19228
Диогенов Г. Г. 19082
Дионесов С. М. 18364
Дмитренко И. М. 18637
Догадкин Б. А. 20674
Домбровский А. В. 19150, 19163, 19231
Донцова Е. И. 19048
Доплер Т. Ф. 19049
Дроздов Б. В. 19886
Дублянская Н. Ф. 21062
Дубровская Т. И. 21139
Дудкин И. А. 20937
Дуров С. А. 19039, 20119
Ду Цзи-минь 20042

Е

Евгенова М. В. 21534
Егоркин Н. И. 21259
Емельянов А. Г. 20492
Ершов Н. Н. 18453 К
Ефремова А. М. 19476
Ефремова О. Г. 20951

Жданов Г. С. 18578
Жданов С. И. 18879
Жукова Л. П. 18500
Жукова М. Г. 20127
Жуховицкий А. А. 18589

З

Завадский Я. М. 20029
Зайдель А. Н. 18465
Зайдес А. Л. 21254
Зак И. З. 21505
Зализняк Д. В. 19989
Залкинд Ц. И. 18883
Занько А. А. 19474
Зарецкий Е. М. 19891
Захариков Н. А. 19975
Зебрева А. И. 18893
Зегжда Д. П. 20007
Зейлигер Д. О. 18972
Зеленецкий Н. Н. 21436, 21437
Зелёнкайте В. И. 18993
Зельвенский Я. Д. 21435
Зенин А. А. 19090, 19091, 19097
Зенкевич Ю. В. 21431
Зиновьев А. А. 21074
Зиновьева Л. С. 20107
Зиновьева Р. В. 20940
Значко-Яворский И. Л. 18368
Зосимович Л. Т. 18938
Зотова С. В. 19188
Зубов М. Ф. 19862, 19863
Зуев Ю. С. 20680

И

Иванов Б. И. 20148
Иванов В. С. 19152
Иванов Д. Н. 19510
Иванов С. А. 21367
Иванова А. А. 19168
Иванова А. И. 20126
Иванова З. Г. 20940
Иванцова М. А. 18401 К, 18402 К
Игнатьева Л. П. 20027
Иевиньш А. Ф. 18554
Ижак И. А. 19996
Итака 21310
Икэми 19197
Ильин В. А. 19901, 19902
Ильина Е. В. 19915
Имото 18385
Инденбом В. Л. 19962
Иноуэ 18568
Иовлева М. 20665
Ионова Т. В. 20679
Иоффе Г. Я. 19969
Исаков Л. Г. 20044
Исии 19822, 19823
Исии 19881
Исикура 19834
Иткина Л. С. 18763

Й

Йосида 19104
Йосикава 19470
Йоситани 20741

К

Кабаивански Я. 21228
Каваи 19054
Кавакубо 19965
Кавуненко А. П. 19152
Казаков А. 21223
Казанский Б. А. 19158
Казанцев В. А. 19657, 19662
Казарновский Я. С. 20188
Казимировская Е. Л. 21318
Казицына Л. А. 19649
Калика С. Б. 21267
Калмыков В. Т. 20036
Камай Г. 19311
Каминский Э. Ф. 20250
Кано 21005
Кантор Т. 20665
Капитонов М. Д. 18653
Карасик Н. Ц. 20200
Караулова Е. Н. 19208
Карепина М. А. 21358
Каретников Ю. П. 19740
Карлашов А. В. 21317
Карханин Ю. И. 18607
Карякин А. Е. 19056
Кац В. М. 21150
Кацуки 21532
Квачек И. 19594
Кимото 18512
Кимура 19054
Кимура 19851
Кинд В. В. 21378 К
Киренков И. И. 19680
Кириллов Е. А. 18850
Клавдиенко И. К. 19534
Клигман Ф. И. 18416
Клячко Ю. 18382
Кога 21533
Коган А. С. 20103
Когановский А. М. 20099
Кодзава 19572
Кожин В. М. 18553
Козак Ю. А. 20148
Козлова Г. А. 21350
Козловский М. Т. 18893
Коидзуми 18385
Колев С. 20047
Колобова М. Л. 19788
Комото 21005
Конкин А. А. 19338
Коновалов Г. С. 19481, 19558
Константинова Е. В. 21306
Коренченко С. М. 18423
Коржинский Д. С. 19047
Кормер В. А. 19203
Корнилова Е. Н. 20242
Корнилова Ю. И. 20195
Коробка Е. И. 18746
Коротова З. Ф. 19511
Коротченко Ф. Е. 20941
Корсаков И. В. 20940
Коршак В. В. 19168
Косака 19881
Косячкова С. Н. 18767
Котани 20738
Котелков Н. З. 18831
Котковский А. П. 20200
Котов В. 20020
Котон М. М. 19300
Кохова В. Ф. 18763
Кочергин Е. М. 20491
Кочетков Н. К. 19243
Кочешков К. А. 19305
Кошева А. М. 20943
Кошеленко В. И. 20029
Краснянская Э. А. 19158
Кржеминский С. А. 20011
Кричевский И. Р. 18735
Кроль Л. Б. 19969
Кротов И. В. 21357
Крохин Н. Г. 21436, 21437
Кружилин Г. Н. 21409
Крюков П. А. 19086, 19518
Ктиторов В. И. 20137
Кудряшова М. С. 20951
Кузнецов В. И. 19517
Кузнецова З. И. 19095
Кузнецова Т. И. 19511
Кузьминых И. Н. 20943
Куленок М. И. 19488
Кульман А. Г. 21207
Кульский Л. А. 20099
Купидонова Е. П. 19026 Д
Куплетская Н. Б. 19649
Куринной В. И. 18404 Д
Куроно 19012
Кучеров В. Ф. 19199
Кэйи 18918

Л

Лабутин В. П. 19904
Лаевская Г. И. 21267
Лазаренко Е. К. 19061, 19084
Лазурский А. В. 19788
Лапшина М. И. 18998
Ларин А. Я. 20219
Ларина Н. И. 19268
Латышева Р. В. 21268
Лашкарев В. Е. 18607
Лебедев В. И. 20880
Левашова Е. П. 21254
Леве Н. Ф. 19576
Леви С. М. 21390
Левкович Н. А. 20541 К
Левченко В. В. 18400 К—18402 К
Лежнев Н. Н. 20680
Леонов Э. 20054
Леонтьев Е. А. 18939
Лепетов В. А. 20678
Лепинь Л. К. 18811, 21300
Лесюис А. А. 21068
Лещинский М. Ю. 20033
Лизогуб А. А. 20039
Линшиц Л. Р. 18735
Лис Ф. Е. 21506
Лисица М. П. 19654
Литвиненко Л. М. 19118
Ложкин О. В. 18437
Лововой А. В. 20241
Ло Ик Хван 20867
Локенбах А. К. 21300
Ломакина В. И. 19817
Лопатникова Л. Я. 20035
Лотоцкий Е. И. 21271
Лужная Н. П. 18767
Лузан А. Ф. 18871
Лукьянов И. А. 20051
Лукьянович В. М. 18939
Лущик Ч. Б. 18609, 18610
Лысиков М. Г. 20131
Лялин В. А. 20932, 20934

М

Магидсон А. О. 21014
Магидсон М. Я. 19986
Мазо М. Г. 20013
Мазур Т. А. 20108
Мазуров Д. Я. 20029
Мазюкевич И. В. 21406
Майоров Н. Ф. 19524
Макаров С. З. 18761, 18762
Маламуд М. М. 20024
Малин К. М. 19783
Малышев М. Ф. 19747 Д
Мамедалиев Ю. Г. 19201
Мамедов М. А. 21259
Мандельбаум Я. А. 19817, 19818, 19821
Марголис Л. Д. 19561
Маркман А. Б. 20951
Маркман А. Л. 18828, 18829
Мартынов В. Ф. 19267—19269
Мартынов И. Г. 21363
Мартынова В. Ф. 19267, 19300
Мартыновский В. 21425
Масликова З. 20026
Маслов П. Г. 18721
Маторина Л. Н. 18882
Матуконис А. В. 21011
Мацоян С. Г. 19166
Мацубара 19824—19827
Мацуда 20743
Мацукава 21012
Мацунами 20736
Маширевић Б. 20956
Маэдзава 21430
Медведев С. С. 19452
Медников Ф. А. 20936
Меерсон Л. А. 18745
Мельников Б. Н. 20470
Мельников Н. Н. 19817, 19821, 19841, 19844, 19853, 19859, 19863
Мельникова Н. М. 20124
Мельницкий В. В. 19059
Мельцер И. А. 21139, 21141
Мельцер Л. 21425
Меос А. И. 21010
Мидзукоси 21397
Мидзумати 19175
Мизинова И. М. 21255
Милићевић Б. 18663
Миллер Н. Б. 18824
Минэкава 20476
Миронов К. Е. 18760
Миропольская М. А. 18500, 19318 Д
Мистрюков Э. А. 19321 Д
Митгарц Л. Б. 20050
Митрофанов П. И. 19836
Михайлов А. В. 20036
Михайлов И. Ф. 18637
Михалевский В. Д. 18496
Миядзава 18513
Могилко А. М. 20133
Моисеева Е. М. 18430
Мокиевский В. А. 18653
Молчанов А. В. 19814
Момджи Г. С. 18459
Мори 21146
Мори 21392
Морикава 20740
Моринага 19054
Морита 19356
Морозов О. О. 18969
Морыганов П. В. 20470
Мосешвили Я. П. 19066
Москвин В. М. 20010
Московских А. В. 20024
Мочалов К. Н. 18496
Мошковский Ю. Ш. 18363
Мрочков К. А. 21231
Мудрецова — Висс К. А. 20160
Мужева Л. 20665
Муравьева М. Я. 20002
Мурин А. Н. 18706
Муртазаев А. М. 18882
Мясников И. А. 18815

Н

Навяжская Э. А. 21375
Нагасима 19054
Назаров И. Н. 19164—19166, 19199
Назаров М. П. 20006
Накадзима 19850—19852
Накандзе И. 19795 К
Накамура 21302
Нарисада 21145
Нарчемашвили О. В. 19067
Натрадзе А. Г. 21438
Невский В. А. 19050
Неймарк И. Е. 18941
Некрасова Г. М. 19008
Немировский Я. М. 20119
Неницеску К. Д. 18360, 19228
Несмеянов А. Н. 19243
Несмеянова К. А. 21361
Нефедов В. Д. 18706
Никитин В. Д. 19051
Николаев А. С. 20945
Никонова И. Н. 18810
Нисида 20476
Нисикава 19356
Нисимура 20734
Новаковский М. С. 19015
Новиков В. И. 20681
Ногути 19389
Нодзоэ 19197
Номикос Л. И. 19094
Норимацу 20737
Нутович П. Б. 19853

О

Овечкис Е. С. 21257
Овчаренко Б. Г. 20188

Овчаренко В. Е. 21068
Овчаров К. 19868
Ода 18385, 18576
Одзаки 19834
Одинцов П. Н. 20938
Озол Я. К. 18554
Окадзаки 19239
Окамото 19828
Окамото 21298
Окумура 19470
Ольман Г. 19269
Оржеровский М. 20123
Орлов В. И. 19863
Орлова Н. С. 20186
Осима 19736
Островский Б. З. 21453
Остроумов Э. А. 19085
Ототакэ 21392
Охаси 19083
Охаси 20249
Оцука 21310
Ояма 18958

П

Павлов И. С. 21098
Павлова Л. А. 19204
Палицына И. А. 19649
Панасюк В. Г. 20942
Панасюк Л. В. 20942
Панфилова Л. И. 20046, 21350
Паримбетов Б. 20012
Парфесса Г. И. 19894
Пахлеванян А. А. 19990
Пацуков Н. Г. 20126, 20127
Певзнер Д. М. 20674
Певцова Л. А. 19053
Первеев Ф. Я. 19259
Перегудова Л. Е. 20666
Перфилов Н. А. 18437
Петренко Г. П. 19221
Печень В. П. 21272
Пинегина Л. Ю. 19417 Д
Пинес Б. Я. 18646
Пирогова О. И. 19582
Плановский А. Н. 21408
Платэ А. Ф. 19188
Плевако Е. А. 21140
Плисов А. К. 19112
Погуляева А. И. 19534
Подлипский В. А. 20095
Позин А. А. 20678
Покровский Е. А. 19816, 19818, 19836
Полляк В. В. 19981, 19982
Полуэктов Н. С. 19502
Полякова Н. Н. 20238
Пономаренко А. Г. 18772
Понтекорво Б. М. 18423
Попов Б. И. 18821, 18822
Попов П. В. 19837, 19838, 19842
Попова Т. П. 19590
Потапенко С. В. 19953
Потапов В. М. 18383
Преображенский Н. А. 18500
Принцева З. В. 19205
Пробер П. В. 20374
Проскурнина Н. Ф. 19376
Прохоров А. В. 20973
Прохорова Л. К. 19154
Птицын О. Б. 19420, 19421
Пурикова В. П. 19074
Пучин В. А. 19457
Пучков Н. Г. 20242
Пшежецкий С. Я. 18815
Пшеницын Н. К. 19008
Пятницкий И. В. 19011

Р

Рабинович Б. Я. 18772
Рабкин М. А. 21363
Равич М. И. 18763
Радченко И. И. 21411
Райнес М. М. 19582
Ракитин Ю. 19868
Раскин С. Е. 19863
Рассонская И. С. 18753
Ратиани Г. 21416
Раудсепп Х. Т. 20206
Рачинский В. В. 18945
Регель А. Р. 18626
Резниченко Е. Я. 21267
Рейфер И. 19606
Реут А. А. 18423
Ровинский А. Е. 19573
Рогачевская Л. Г. 21186
Роговин З. А. 19338, 21007, 21009
Родионова Г. С. 20941
Рожков И. В. 20242
Розен А. М. 18927
Розова З. С. 20462
Розуваев Г. А. 19202
Романько И. Н. 21363
Роминский И. Р. 19342
Россошинский А. А. 19894
Рошонцы И. 21260
Рубецкая Т. В. 20010, 20015
Рубцова М. Я. 20131
Руденко Н. П. 18707
Рудi В. П. 18969
Руднев Н. М. 21167
Русакова А. А. 19862, 19863
Русин Н. М. 21186
Руцков А. П. 18860
Рыбинская М. И. 19243
Рыков В. И. 18913
Рычков А. И. 21408
Рябченков А. В. 21318

С

Савич-Заблоцкий К. Н. 19077
Савостьянова М. В. 18967
Садов Ф. И. 20490
Садыков А. С. 19371
Сазанова Г. И. 20133
Сазонова З. И. 19887
Сакаи 19012
Сакамото 21145
Сакураи 20733
Самохвалов Г. И. 18500
Сасаки 18385
Сасаки 19572
Сато 18812
Сато 18905
Сато 19197
Сато 19470
Сато 19700
Свенцицкий Е. И. 19818
Сегельман А. Л. 20093
Семёнов Н. Н. 18777, 18814, 20186, 20195, 20196
Семенов Ю. В. 18453 К
Семенченко В.К. 18736—18738
Сергеев А. П. 20940
Сергеева В. Н. 20930, 20933
Сергиевская О. В. 19133
Сердюкова О. К. 19474
Серов А. В. 20252
Сибата 19054
Сидельковский Л. Н. 21311
Симановская Р. Э. 20019
Симидзу 18925
Синельников А. С. 20198
Синяков Е. В. 19996
Сиротинский В. Ф. 20541 К
Скалозубова А.В. 19859—19861
Скворцов В. Н. 19887
Скляр В. Т. 18818
Скрамтаев Б. Г. 20035
Скрипов В. П. 18737, 18738
Сладкопевцева Г. Е. 20481
Слободкин М. 21491
Словохотова Н. А. 18500
Смажевская Е. Г. 20060 Д
Сморгонский Л. М. 18403 К
Соколов А. А. 19985, 19988
Соколов В. Ф. 20095
Соколов И. М. 20110
Соколов И. Ю. 19095—19096
Соколова Е. М. 19816, 19862, 19863
Сокольская Н. А. 20003
Соловьев Н. Г 18400 К—18402 К
Соломин Н. В. 19989
Соминский М. С. 18626
Сорокин Я. З. 21010
Софиано Г. А. 18373
Спекторов Л. А. 19534
Сперанская Е. И. 18755
Спиров Н. 21164
Спрысков А. А. 19238
Ставровская В. И. 19263
Стадничук М. Д. 19231
Стаменов С. 20017
Старобинец Г. Л. 18926
Стемпковская Л. А. 20099
Степаненко М. Г. 19990
Стукалов М. И. 21363
Судзуи 21145
Судзуки 19829
Судзуки 20739
Суханов А. М. 20202
Сушкова А. С. 19342
Сущинский В. Л. 19317 Д
Сычев М. М. 19741, 19743
Сэкинэ 18885
Сэто 19197
Сюй Цзай-сю 20486

Т

Тагер А. 20665
Тадзима 19881
Тананаси 21526
Тананаев И. В. 19476
Тананаев Н. А. 19597, 19598
Тань Янь-нин 20486
Тарасенко М. 18382
Тарасов Б. В. 19969
Тарасов В. В. 18720
Тарасова Е. М. 20002
Тасев П. 20017
Татаринов Б. П. 20122
Таусон Л. В. 19053
Тахара 18905
Ташпулатов Ю. Т. 20031
Терентьев А. П. 18383
Тимбеков Э. Х. 19371
Тимошков Я. В. 19992
Титова Ю. Г. 19579
Тихая 18557
Тихомиров В. В. 18373
Тихомиров В. И. 21308
Тищенко И. Г. 19164, 19165
Толстопятова А. А. 18832
Томашев Н. Д. 21332
Топчиева К. В. 18367
Торбан Б. С. 20188
Торопов Н. А. 18741, 18752
Тринкер Б. Д. 20051
Тришин Ф. И. 19477
Тронев В. Г. 19010
Троянкин Ю. В. 21311
Тукалов Р. И. 18660 Д
Тумбин П. А. 20944
Туровцев В. В. 18443
Турьян Я. И. 18892
Тюриков Г. С. 18825
Тютина К. М. 19922 Д

У

Угрелидзе Н. Н. 18405 Д
Угулава М. М. 19066
Узина Р. В. 20679
Уклонский А. С. 19057
Украинец Н. С. 19837, 19842
Улановский И. Б. 21376
Умник Н. Н. 21432
Уноки 19104
Усманов Х. У. 20458
Усубакунов М. 19074
Усуи 18958
Уточкин Б. М. 20084

Ф

Фаворская Т. А. 19133
Фанбулов А. К. 21321
Фастовский В. Г. 19573
Федорова Н. Е. 19039
Федосов А. И. 18870
Федотьев Н. П. 18871, 19879
Фельдт В. В. 18400 К—18402 К
Фельдштейн М. С. 20674
Ферапонтов В. А. 18832
Фесенко Н. Г. 19098
Фефелова Г. Ф. 19740
Фефилов В. В. 20936
Фещенко В. Г. 18869
Филиппова Е. И. 20120
Фихтенгольц В. С. 19549
Фиш Б. И. 21257
Фогельзанг М. Р. 20005
Форш Т. Б. 19089
Францевич-Заблудовская Т. Ф. 19910
Френкель Е. Б. 21268
Френкель М. Б. 20030
Фридман А. Х. 19088
Фридман Р. А. 20219
Фрумкин А. Н. 18878 18879
Фудзи 18912
Фудзисака 19700
Фудзисиро 19435
Фуками 19850—19852

Х

Хазанова Н. Е. 18735
Халтурин А. И. 20192
Хамада 19828—19830
Харитонов Г. В. 19074
Хачадурова Т. М. 21357
Хагивара 19356
Хаяси 19239
Хигути 20735
Хирано 18962
Хирацука 19881
Хисамацу 21345
Хмельницкая Е. Г. 21268
Ходаков Ю. В. 18399 К
Ходьков А. Е. 19739
Хомма 18962
Хомяков В. Г. 19880
Хонда 19175
Хори 21528
Хориэ 18674
Хохлов К. М. 20945

Ц

Цанић В. Д. 18856, 18857
Цао Бин-чжэн 20045
Цветков А. 20135
Ципенюк Э. В. 21267
Цуда 18391
Цуда 18905
Цудзуки 19327
Цукерман С. В. 19118
Цутида 18385
Цырлин Д. Л. 19789

Ч

Чагина М. Н. 21074
Чадаева Н. А. 19311
Чебуков М. Ф. 20027
Челпанова Л. Ф. 19203
Чепур Д. В. 19679
Червинская Л. С. 18440
Черепнев А. А. 18613
Чернецова В. И. 19821

ХИМ

Чернобыльский И. 21416
Черный А. И. 18453 К
Чжан Си-и линь 21269
Чибисов К. В. 18850
Чижек 20040
Чикина В. К. 21255
Чуприна Г. Н. 21272

Ш

Шайдуров Г. Ф. 18959
Шалыгин В. А. 21435
Шамов В. П. 18437
Шапиро А. И. 21095
Шапиро И. С. 18443
Шаповаленко С.Г. 18399 К
Шарков М. И. 20490
Шаронов М. Н. 18818
Шаталов А. Я. 21373
Шатенштейн А. И. 18793
Шафир Г. С. 20205 Д
Шафрановский И. И. 18654
Шварц С. 21370
Швебельблит К. Г. 18465
Швецова-Шиловская К.Д. 19821, 19841, 19853
Шевелев Я. В. 18927
Шевелева В. А. 19079
Шейко И. Н. 18869
Шейнкер А. П. 19452
Шемков Н. К. 21010
Шехтер Б. И. 20541 К
Шибалов Е. А. 19646
Шидловская-Овчинникова Ю. С. 19092
Шидловский Б. Р. 20121
Шиканова И. А. 20490
Шильганова В. 19594
Шимонаев Г. С. 20242
Шихиев И. А. 19155
Шишловский А.А. 19654, 19679
Шкаранда И. Т. 21260
Школьник Р. Я. 19608
Школьников В. М. 20250
Шкроб М. С. 20110
Шмидт Н. Е. 18753
Шнеерсон В. Б. 20219
Шойхет М. И. 21150
Штерн В. Я. 18782
Шуб Д. М. 18824
Шуб Н. С. 18788
Шульц М. М. 19480
Шульц Н. Е. 19086
Шумилина М. Е. 19010
Шурыгин А. П. 21311
Шустер Р. Л. 19956

Щ

Щеглова З. Н. 19966
Щиголев П. В. 18584, 21332

Э

Эдельштейн Н. Г. 20197
Эйгенсон Л. С. 19976
Экснер И. 19624
Эпик П. А. 18788
Эпштейн А. С. 20052
Эпштейн Д. А. 18810
Эристави Д. И. 19099
Эстулин И. В. 18430
Этлис В. С. 19202
Эфрос И. Н. 20939

Ю

Юдин А. В. 21272
Юрженко Т. И. 19457
Юрьев В. В. 18423

Я

Ягами 21005
Якимец Е. М. 20130
Якина В. Г. 21273
Якобсон В. 21405
Якобсон В. Б. 21422
Якуб И. А. 20038, 20039, 20050
Ямадзаки 19327
Ямамото 18812
Ямамото 19959
Ямасаки 19822, 19823
Янаги 19965
Яницкий И. В. 18993
Ященко В. А. 21363

A

Aaremae A. 19581
Abadie F. A. 20952
Abd-El-Moneim Abou-El-Azm 19967
Abe Y. 19391, 19394
Abel E. 18784, 18791
Abele E. 21031 П
Abendroth H. J. 19569
Abrahams E. 18644
Abrams A. 18724
Achon M. A. 19455
Ackermann L. 20201
Ackermann P. 20289 П
Adair R. K. 18410
Adam J. 19352
Adam J. 19548
Adamo G. 21214
Adams A. P. 19625
Adams J. F. 20347 П
Adams R. T. 20376 П
Adamson D. W. 20567 П
Addink N. W. H. 19500
Addison C. C. 18854
Adriaanse N. 19704
Agron P. A. 18562
Agulhon M. H. 21036 П
Ahlers N. H. E. 21056, 21058
Ahrens L. H. 19043, 19044
Aiiso K. 20587
Aikawa K. 20365 П
Ainsworth C. 19295
Aira G. 19950 П
Airoldi A. 20466
Akasaka K. 20705 П
Akerlind L. 18495
Akour A. A. 21057
Albert K. 20076 П
Albert P. 19591
Albrecht O. 19596
Alburger D. E. 18438
Alder B. J. 18664
Aldridge F. T. 19149
Alexander J. B. 21118
Alheritière L. 21181 П
Allen C. F. H. 20626 П
Allen F. G. 21501
Allen F. L. 19314
Allen J. J. 20989 П
Allyn G. D. 20863
Almási E. 21226
Alther J. G. 20272 П
Amagasa M. 20776 П, 21025 П
Ambelang J. C. 20494
Ames B. N. 19375
Amiard G. 19381
Amstutz E. D. 19117
Anantakrishnan S. V. 19144
Ananthanarayanan K. P. 19833
Ancelle H. 19797 П
Anders E. 21187
Anders H. 21355
Andersen E. K. 18865
Andersen G. 18970
Anderson A. W. 19190, 19191
Anderson F. E. 20420 П
Anderson H. V. 19358
Anderson L. L. 19521
Andres L. E. 19791
Andrussow L. 18688, 18689
Andrzejak A. 20193
Ang C. 19671
Anselm H. 20923 П
Antila M. 21235
Antonov - Romanvszkij-V. V. 18616
Appel W. D. 20497
Arai T. 20587 П
Archer H. R. 20309 П
Arens J. F. 19179—19181
Arita H. 20772 П
Armstrong G. T. 18702
Armstrong M. R. 18834 Д
Arnell J. C. 18923
Arnold E. R. 18435
Arshid F. M. 20469
Artmann K. 18481
Aschenbrenner B. C. 19521
Assarsson G. O. 19581
Assony S. J. 19236
Atkinson H. J. 19055
Audubert R. 19943 П
Avery H. S. 19776 П
Avignon P. 18431
Avila C. F. 21365
Aylett B. F. 18991
Aynsley E. E. 18988
Ayroud A. M. 20928
Azim M. A. 19233

B

Babbitt H. E. 20101
Babeliowsky P. J. H. 18538
Backstrom S. M. 21472 П
Bader F. E. 19363
Baggett J. M. 20791 П
Bagley E. 19438
Bähr G. 19307
Bährner V. 20053
Bailey W. J. 19151
Baird P. D. 21202
Baker A. W. 19653
Baker C. L. 21002 П
Baker J. W. 18797
Baker W. C. 19846
Balch R. T. 21116
Balis E. W. 19592
Ball G. T. 18819
Ballard D. G. H. 19459
Balmer J. R. 20070 П
Balon W. J. 20343 П
Bamford C. H. 19459
Band W. 18485
Bandelin F. J. 20545
Banerjee K. D. 20431
Banerji B. D. 18787
Banks A. A. 19775 П
Banks J. H. 20460
Barackman R. A. 21201
Baranger P. 19252
Barasch W. 19143
Barat S. K. 21270
Barbulescu E. 20009
Barday E. A. 20895
Barkenbus C. 19262
Barker A. 19241
Barker C. C. 19241
Barker G. E. 21082
Barker J. A. 18661
Barletta S. 20730
Barmore M. K. 21189
Barnes J. D. 19288
Barnes R. G. 18526
Barnett M. K. 18696
Barni M. 19857
Barnier-Laurenties J. 20074 П
Barr F. T. 20213 П
Barr M. 20548
Bárta J. 21144
Bartels G. E. 21080
Bartholomew W. V. 19625
Bartlet J. C. 20553
Basolo F. 18995
Bassière M. 21488
Bastin J. A. 18623
Batchelor R. W. 19993
Bateman R. L. 20221
Bates D. R. 18471
Bates J. B. 20975
Bates J. E. 20613 П
Batik A. L. 19542
Batuecas T. 18409
Bauer C. R. 19212
Bauman W. C. 20174 П
Baumann E. R. 20101
Bavel C. H. M. 19505
Baver L. D. 21112
Baxter R. A. 20410 П
Bay E. 20998 П
Bayard J. H. 20164 П
Bayer E. 18530
Bayer O. 19873 П
Bayley C. H. 19835
Bayzer H. 18502
Beach J. G. 21379 П
Beal K. F. 20785 П
Bean E. H. 19021
Beatty J. R. 20676
Becher H. J. 18505
Becker W. 20693 П, 20697 П
Behnisch R. 20389 П, 20559 П
Bellet E. 20190
Bellet P. 19360, 19361
Bellringer F. J. 20356 П
Bělohlávek O. 19541
Bembrick P. 20460
Benedek G. B. 18692
Benedikt K. 20565 П
Bengtsson G. 21232
Benk E. 21216
Bennett W. E. 20961
Benoit G. 19289
Benoit H. 19427
Benskin G. E. 21258
Benton D. P. 18963
Bentz H. 20551
Beral H. 19626
Berg C. 21442
Bergmann 19958
Bergmann G. 19647
Bergström H. O. V. 20993 П
Bergström S. G. 20034
Bergve E. 20911 П
Berková A. 18461
Berlman I. B. 18711
Berman A. 18712
Berman H. 19373
Bernard M. L. J. 19127
Berndtsson B. 20745
Berner E. Q. 19750 П
Bernhard P. 20860
Bernstein H. J. 18504
Bernstein S. 20579 П, 20580 П
Berreman D. 19658
Berry A. J. 18393 К
Berthet J. 19695
Berthold W. 19000
Berthoux J. 19553
Bertrand P. 19578
Best R. 18786
Bestian H. 20335 П
Bew D. G. 19354
Bewley T. 20356 П
Bhargava P. N. 19234
Bhatt M. R. 19254
Bianchi G. 21304
Bidaud A. F. 20354 П
Bieber B. 19528
Biefield L. P. 20066 П
Bieler A. 19167
Bierlein J. A. 18718
Biffoli R. 21237
Bigelow C. C. 19434
Bills D. G. 21501
Binar J. 20111
Binder K. 21421

Bird G. R. 18520
Birnbaum L. S. 20818 П
Birnthaler W. 20755
Birr E. J. 20611 П
Biseniece S. 20931
Bishop F. W. 20142
Bisschopink H. 20479
Bissot T. C. 19301
Bittner J. W. 18425
Bittner R. E. 20262 П
Bizzell O. M. 18713
Bjerager E. 21092
Blackburn A. 18935
Blackburn N. F. 19937 П
Blades A. T. 18781
Blais J. F. 20801 П
Blaizot P. 21071
Blake E. S. 20308 П
Blanc P. 18987, 19578
Blandin-Vial J. 18915
Blaser B. 19757 П
Blažek Z. 20555
Bleu E. R. 21450
Blin-Stoyle R. J. 18419
Blomquist A. T. 19195, 19196
Blond J. 20759
Blum L. 19882
Blum R. 19713
Boarland V. 19194
Bock E. 18981
Bock R. 18981
Böckmann K. 20438 П
Boda F. 19892
Bodánszky M. 19387
Boddaert P. 21209
Bodenheimer W. 19585
Boente L. 20187
Boer T. J. 19131, 19132
Boggs H. D. 20841 П
Boggs J. E. 18386
Böhler W. 19016
Böhm R. 21221
Böhme H. 19169
Bohn R. T. 21208
Bohnet W. J. 21394
Bolgar L. 20388 П
Bollow M. 19157
Bolotin H. H. 18432
Bonard C. G. 20346 П
Bonnemay M. 19943 П
Bonnet J. 21504
Boomgaard J. 21289 П
Boon J. W. 21297
Booth A. 20514 П
Booth C. 18590
Boozer C. E. 19129
Borca P. 19812
Border B. S. J. 21193
Bordoni P. G. 18592
Borghero S. 19271
Bork S. 19412 Д
Boros J. 18622
Bose H. N. 18611
Bösenberg W. 18585
Böttger S. 21105
Boucher R. 20540
Bouchez R. 18431
Boudet R. 19235, 19237
Boullé A. 18985, 18986
Bourquin J. P. 20407 П
Bouzigues H. 21172
Bowen T. J. 19681
Brace N. O. 19247
Brackett F. S. 19655
Brandmüller J. 19648
Branson M. H. 20732
Bratzler K. 20261 П
Braude E. A. 19246, 19651
Braun G. A. 19325, 19337
Brauß F. W. 20097
Bray P. J. 18526
Brecht W. 20960
Bredereck H. 19335
Bredig M. A. 18562
Breitenbach J. W. 19431, 19674
Breitenhuber L. 18728
Brenner G. M. 21246 П
Brenner R. R. 21066
Bresciani L. 19895
Bretteville A. J. 19660
Brice R. M. 20873
Brickwedde F. G. 18702
Briggs R. 19566
Brihta I. 18375
Brihtzinger H. 20885—20887
Brill A. 21290 П
Briner E. 19128
Brinkman G. A. 19645
Broadley P. R. 21399
Brockie W. 20959
Brodersen K. 20345 П, 21292 П
Brodersen P. H. 18494
Brokaw G. Y. 21075
Brooks J. W. 20281 П
Brot C. 18666
Brouillet P. 19890
Brown J. B. 21073
Brown J. K. 18537
Brown L. S. 20022
Brown N. 19190, 19191
Brown R. J. 21093
Brown W. J. 21509 П
Bruckner V. 19385
Bruja N. 19552
Brunton J. C. 19314
Brusset H. 19207
Bryant W. M. D. 19443
Buch K. 19560
Büchner K. 20315 П
Büchi J. 19284
Buchkremer R. 19991
Buchmann F. J. 20269 П
Buckley F. 18665
Buco S. N. 19171
Budałek A. 21323
Budke J. 21316
Buen Lozano V. 20729
Buhl R. 18924
Bühler H. 21013
Buis M. 21356
Buisseret O. 20744
Bukowska H. 21230
Buliček J. 20109
Bullard E. F. 20273 П
Bültmann E. 18704 Д
Bunde E. 19661
Bunge M. 18408
Burden E. H. W. J. 21057
Burgdorff W. 21122
Burian K. 21465 П
Burianec Z. 19575
Buriánek J. 21109
Burkhard G. 20963
Burman L. C. 18817
Burnell R. H. 19142
Burrage L. J. 19777 П
Burrell H. 20858
Bursaux J. 19797 П
Buscarôns F. 19473
Buser W. 18581
Bush G. H. 19593
Butcher W. W. 19137
Butenandt A. 20575 П
Butler J. C. 20376 П
Butler R. M. 19711
Byram E. T. 19035
Byrd N. R. 19274

C

Cabrera J. M. 21113
Cadariu I. 19475
Cadwell L. E. 20302 П
Cagniant D. 19250
Cagniant P. 19250
Cahn R. S. 19392
Calas R. 18531, 19107
Caldwell A. C. 19065
Caldwell J. R. 21038 П
Caldwell W. A. 20991 П
Calitzenstein E. G. 20303 П
Calkins M. E. 20519 П
Callear A. B. 18943
Calsibet R. A. 20753
Cammerer W. 21412
Campbell C. 19471
Campbell C. H. 19138
Campbell D. A. 21362
Campbell D. P. 21489
Campbell G. G. 21493
Candidus E. S. 18749
Canfield J. H. 19106
Canfield W. B. 20831 П
Caplan S. R. 19685
Carbone P. 20501
Carboni P. 20461
Cardwell H. M. E. 19346
Carini E. 19577
Carline J. 20483
Carlson S. 20094
Carman P. C. 20888
Carney S. C. 21482 П
Caron M. 19591
Caroselli R. F. 20062 П
Carpéni G. 18769
Carpenter F. G. 18922
Carr R. L. 19760 П
Carrara G. 20418 П
Carreira M. 18409
Carrière G. 19183
Carroll B. H. 20610 П, 20612 П
Carson C. T. 20161
Carter F. E. 18817
Cartledge G. H. 21359
Cartwright R. A. 19390
Carvalho H. G. 18422
Casas Lucas J. F. 21168
Casassa E. F. 19430, 19676
Casassas E. 19473
Cashmore K. 20145
Castor J. G. B. 21165
Cave E. F. 19683
Cave G. J. 20990 П
Cave W. T. 20310 П
Cerf R. 19423
Cermain J. E. 19345
Cerness J. E. 19941 П
Černohlávek D. 19954
Červenka R. 19101
Cetlin B. B. 18565
Chadwick D. H. 19138
Chadwick J. L. 20232
Chaigneau M. 19219, 19220
Challis K. J. 20607 П
Chalmers B. 18651
Chalmers G. J. 20972
Chambard P. 21261
Chambers R. W. 19410
Champetier G. 18398 К, 19464
Chance D. C. 21048 П
Charpin P. 19207
Charrin V. 20866
Chastonay P. 19128
Chatelain P. 19019
Chatterjea J. N. 19258
Chatterjee D. N. 19200
Chatterji A. C. 18732
Chauvet R. 20708 П
Chayes F. 19045
Cheshire A. 21258
Chessick J. J. 18920
Chiale R. 19616
Chiang Li-Chin 19382
Chipalkatti V. B. 20525 П
Chollet M. M. 21106
Christensen D. E. 21447
Christensen G. M. 19270
Christian J. D. 20364 П
Christopherson H. 18759
Chubb T. A. 19035
Chuchla S. 21225
Chu Ju Chin 21433
Ciferri A. 21111
Čihalik J. 19580
Claff C. E. 19299
Clark E. L. 21449
Clark F. E. 19625
Clark F. M. 20851 П
Clark H. A. 20812 П
Clark J. H. 20419 П
Clark R. O. 19564
Clausnizer R. 19139
Claver G. C. 19670
Clemens-Wendtland H. 18369 К
Clément G. 19344
Clemmons J. J. 18608
Clemo G. R. 19354
Closson R. D. 20358 П
Cluzel J. 19807 П
Cochran D. L. 21410
Cochran W. 18547
Cochran W. C. 20910 П
Cocker W. 19392, 19395
Coffman D. D. 20313 П
Coggins R. W. 21484 П
Cohen A. 20413 П
Cohen B. L. 18447
Cohen E. G. D. 18670
Cohen L. 20203
Cohn E. M. 19021
Cohn G. 18817
Colange G. 21374
Cole H. G. 19001
Coleman G. A. 20797 П
Coligny S. 20928
Collet A. 21531
Colmer A. R. 19867
Colonge J. 19463
Condon H. M. 21249 П
Conix A. 19461
Conrad C. M. 20459
Conrad L. I. 20642
Constant A. 19798 П
Cook C. D. 19124
Cook E. W. 20277 П
Cook G. B. 18705
Cookson R. C. 19198
Cooper H. E. 20717 П
Cooper F. C. 19292
Cooper G. D. 18789
Cooper W. C. 18894
Coops J. 19704
Coote J. H. 20630 П
Coplan B. V. 21467 П
Copping B. G. 21247 П
Coppinger G. M. 19130
Corbett P. F. 21313
Cormack D. V. 18844
Cornman W. R. 18714 Д
Cornubert R. 19109
Corradini P. 19441
Cortyl-Lacau J. 20662
Corubolo I. 20544
Costea T. 19255
Cottle D. L. 20322 П
Coudène G. 20534 П
Coughanour L. W. 19995
Covaliu I. 20021
Cowley J. M. 19667
Cox J. T. 18523
Crabbe P. 19351
Craig A. B. 20780 П
Craig B. M. 19189
Cramer F. 18676, 18677, 18722
Crane W. W. T. 18434
Crawford C. M. 19497
Creangă O. 19878
Cresswell A. 21044 П
Crew M. C. 19119
Crick F. H. C. 18579
Cristol S. J. 19143
Crombie D. D. 19669
Crumpler P. J. 21061
Cubero M. 18548
Cummings G. A. M. D. 18701
Curli G. 19614
Currie C. C. 21277 П
Curtin D. Y. 19119
Cusano D. A. 21293 П
Cusic J. W. 20383 П
Cussins W. D. 18627
Čuta F. 19575
Cvetanović R. J. 18943
Czajka J. 21241
Czaszar S. 18622

D

Dabbs J. W. T. 19677
Daggett E. H. 18439
Daglia B. 20091
Dahm P. A. 19831
D'Alelio G. F. 20846 П
Dalin D. 21477 П
Dalrymple J. R. 21243 П
D'Amato F. 19869
D'Amato V. 20418 П
Dammers-de Klerk A. 18497
Dangl F. 19479
Dani A. 19977
Daniel J. H. 19655
Danusso F. 19441
Dard E. 21148
Darke R. S. 20112
Darling R. T. S. 18471
Darmois E. E. 19930 П
Darwent B. de B. 18837
Das D. B. 20457
Dasher J. O. 19781 П
Datta S. 18638
Datye K. V. 20525 П
Dauben W.G. 19328
Dauncey L. A. 21476 П
Daune M. 19427
Daunt J.G. 18697
Dauter W. 20869
Dautreppe D. 19632
Davenport C. H. 19735
Davenport J. B. 19178
Davidson S. H. 20542 П
Davis P. 19382
Davis T. W. 18724
Davis W. C. 21188
Dawsey L. H. 20404 П
Day C. H. 20382 П
Day R. A. 19005
Deahl T. J. 20312 П
Dean J. A. 19515
Dear P. S. 19998
De Boer J. 18670
Dechavassine M. 19289
Deibner L. 21172
Deinum H. W. 19652
Deisler P. F. 18836 Д
Deitz V. R. 18922
Dekeyser W.18747, 18748
Dekker K. D. 21099
De Kluiver H. 18538
Delattre R. 20655
Delević B. 19865
Delforche D. 20760
Demetrescu A. 19255
Dempster N. S. 21372
Deniston G. L. 21040 П
Dennett F. L. 20527 П
Dennilauler R. 19296
Dennison A. C. 21056, 21058
Denton R. A. 20926 П
Dériberé M. 20883
Desai C. M. 18764—18766, 18839
Desai J. N. 20469
Deschreider A. R. 21091, 21190
Deschreider R. 21209
Despas J. 19464
Detwiler D. P. 18625
Devore A. 21414
DeVries R. C. 19997
Dexter D. L. 18597
Dey A. K. 18787
De Young C. E. 21484 П
Dibert C. L. 20768 П
Dickel D. F. 19363
Dickinson N. L. 21481 П
Dieckert J. W. 18947
Dieke G. H. 18492
Dierkes G. 20480
Dietrich K. R. 21142
Dietrich W. 20301 П
Diettrich O. 19767 П
Dietz R. 19809
Di Fonzo M. 19278
Dinescu R. 20021
Dingledy D. P. 18729
Dios Lopez-Gonzalez J. 18922
Dipner C. D. 20770 П
Dirkse T. P. 18895
Discher C. A. 19907
Diven B. C. 18448
Dobrowsky A. 19705
Dobson R. T. 20648
Doczi J. 19240
Dodd J. S. 19660
Dodson R. M. 19192
Dodson V. H. 18389
Doehlemann E. 20426 П
Doering W. E. 19135
Dohl I. 20705 П
Dohne C. F. 18846
Doise V. 21180 П
Dole F. H. 19778 П
Doležal J. 19548
Dolinek A. 21102
Dombrowski N. 18977
Donahue J. E. 20894
Donner W. 19635
Donohue J. 18566
Doornbos T. 19180
Doornum G. A. W. 20184
D'Or L. 18820
Dorfman L. 19364
Dormow A. 20568 П
Dorneich M. 19661
Dostal L. 21191
Dostrovsky I. 18794
Double G. 18769
Douglas A. S. 18458
Doumerc J. 19504
Dowdall J. P. 19494
Downie T. C. 19193
Downing J. 21018 П
Drago R. S. 18989
Drăgulescu C. 19544
Drake L. C. 20258 П
Drane C. W. 20115
Dranen J. 18497
Draper M. D. 19365
Drewitt J. G. N. 21018 П
Dreyfus H. 20346 П
Drier R. W. 19064
Drstak J. 21102
Drusiani A. 19397
Dubois J. E. 19141
Dubrisay R. 21374
Duca A. 19512
Duch M. 20827 П
Duclaux J. 18678, 18679
Dudley J. R. 20790 П
Duesel B. F. 19373
Duff D. J. 20469
Duggan P. C. 20482
Duintjer E. 19222
Dulou R. 19161, 19347
Dumke W. H. 18390
DuMond J. W. M. 19658
Dumoulin L. J. 20811 П
Dunford H. B. 18933
Dupont G. 19161, 19347
Dupont G. 20978 П
Dupont M. 18985, 18986
Duschek G. 20171 П
Duschek I. 20171 П
Duschek L. 20171 П
Duschek R. 20171 П
Dušinský G. 19490
Dutta R. L. 18982
Dutton G. G. S. 19270
Duval J. 20677
Duyckaerts G. 19496

E

Ebert L. 18743
Ebert M. 18361
Eckert T. 19173
Eckhouse J. G. 20228
Economy J. 19151
Edeleanu C. 21371
Eder A. 19543
Edman W. W. 20640
Edmonds L. O. 20311 П
Edward J. T. 19395
Edwards G. A. 19462
Edwards J. W. 19536
Egnér H. 19038
Ehrlich J. R. 20820 П
Eichenberger E. 19284
Eisch J. 19297
Eisen H. 19033
Eisenmann K. H. 19244
Elbaum C. 18651
Ellestad R. B. 19508
Elliott C. 19529
Elliott G. E. 20079 П
Elliott J. P. 18413
Elliott J. R. 19306
Els H. E. 19374
Elwell W. T. 19516
Embleton T. W. 19858
Emeleus H. J. 18991
Emerson C. 21334
Enari T. M. 18950
Engel E. 20218 П
Engel F. 21177
Engelhardt A. 20261 П
Engelländer K. 19921
England B. D. 18803
Engström A. 18577
Enkvist T. 20929
Epelboin I.19890, 19930 П
Erdey L. 18904
Erickson R. A. 19677
Erkko E. O. 20372 П
Erkut H. 18823
Ernst W. 20488
Eschmann H. 19712
Espig H. 20078 П
Etienne A. 20086 П
Evan T. R. 20774 П
Evans E. C. 20267 П
Evans E. M. 20799 П
Evans J. C. 18504
Evans J. E. 21485 П
Evans W. D. 18387
Evers J. 20191
Ewing J. 19369
Eymery A. 20928

F

Fabris A. 21077
Fagel J. A. 19592
Fahn R. 19955
Fahrenfort J. 18538, 19645
Fairbrother F. 18867
Fajkoš J. 19357
Falguières H. 20672
Falk G. 18406
Fand T. I. 20409 П
Farmer F. T. 18843
Farmilo C. G. 20553
Farnham R. S. 19065
Fassan N. E. 20222
Fassel V. A. 19535
Fast H. 20090
Fawcett J. S. 19246
Feibush A. M. 19533
Feigl F. 19618, 19620
Feigl H. E. 19620
Felder E. 19014
Felicetta V. F. 21447
Feliú S. 18889
Fenech G. 19249
Fenton S. W. 19192
Ferrett D. J. 18902
Ferretti A. 21039 П
Ferris A. F. 19170
Fetscher C. A. 20523 П
Fey L. 18858
Fiala A. 19530
Fichet E. 19463
Fickler E. 20073 П
Field B. O. 19209
Field J. A. 20221
Fieser L. F. 19355
Fieser M. 19355
Finar I. L. 19283
Finch F. C. 19366
Finch H. V. 20312 П
Finch J. 20158
Finean J. B. 18577
Fink G. 20908 П
Finkel M. 20957
Finsterle O. 19271
Fischer A. 20140
Fischer J. 19641
Fischer R. F. 19374
Fishbach A. L. 20644
Fitzpatrick L. W. 20117
Flanagan H. R. 19124
Flaschka H. 19556
Flechsig A. 20599 П
Fletcher N. 20794 П
Flint D. 21313
Flinta J. 19691
Flory P. J. 19425
Flosdorf E. W. 19663
Flowers B. H. 18413
Föhr F. 21024 П
Folberth O. G. 18620
Foley H. M. 18475
Fong W. 21081
Fonselius S. 19560
Foran B. 19715
Ford H. 20267 П
Forker W. 18953 П
Forrest J. W. 19684
Forster E. L. 19674
Forziati F. H. 20497
Fossan K. R. 19779 П
Foster A. L. 20225
Foster L. M. 19567
Fouad M. G. 18884
Foulke D. G. 20157
Foulon A. 21006
Fournier R. 19557
Francia O. 21155
Francis N. C. 18449
Francis P. G. 18681
Franke R. H. 20620 П
Franklin T. C. 19493
Franz A. 19942 П
Franzen G. 18575
Fraser J. P. 21315
Fraser R. P. 18977
Frederiks J. C. 19570
Frederiksen E. K. 20585 П
Freeman G. R. 18778, 18780
Freeman M. P. 18928
Fremon G. H. 21023 П
Frey S. E. 19242
Fricke G. 19640
Friedburg H. 19640
Friedländer E. 19637
Friedman H. 19035, 19718 П
Friedman L. 18491
Frieser H. 18848
Frigyes E. 20669
Friloux J. J. 21116
Frind H. 19432
Frisch H. L. 19436
Fritel H. 19252
Fritz G. 18983
Fritz W. 21418
Froelich H. C. 21291 П
Fröhlich A. 20624 П
Fry D. J. 20451, 20605
Fuchs J. 19244
Fuchs K. 21197, 21205
Fuchs O. 14148
Fuchs R. 19134
Fuchs S. 20508 П
Fuchs W. 21078
Fuelling L. H. J. 20927 П
Fuke T. 18525
Fukuda C. 20350 П
Fukuto T. R. 19815
Fulkman J. A. 20098
Funatogawa Z. 18645
Füner V. 21426
Funk A. 19951
Fusco R. 19383
Fuson R. C. 19211, 29242

G

Gábor V. 19148
Gaessler E. 20601 П
Gaitanis C. D. 19567
Gall R. J. 20285
Gamba A. 18715
Gambarin F. 19290

XUM

Gamble T. S. 199306 П
Ganczarczyk J. 20954
Gander K. F. 21065
Gantz E. S. C. 18897
Garcia-Riquelme O. 18462, 18463
Garda C. 20869
Gardent J. 19280, 19281
Gardinier L. 19803 П
Garner F. H. 21326
Garner W. E. 18650
Garrett E. R. 19358
Gau R. 20756
Gault F. 19345
Gaumeton A. 19253
Gaver K. M. 20536 П
Gavoret 18805
Gazagne R. 21245 П
Gechele G. B. 21111
Geiseler G. 19120
Geiszler A. R. 21346
Geller S. 18565
Gellert H. G. 19302, 19304
Gemassmer A. 20296 П, 20297 П
Genderen H. 19854
Gentil V. 19618
Génin G. 20872
Génin R. 19689
Genzer J. D. 19298
George P. D. 19306
George R. S. 20372 П
Georgescu A. 19255
Gerding H. 18497
Gerds A. F. 18809
Gerhardt F. O. 21455
Germann R. P. 20399 П
Gerritsma K. W. 19570, 21183
Gerstenberger H. 21513 П
Gesser G. A. 19874 П
Gessler A. E. 20915 П
Gever G. 20428 П
Ghezzi G. 21196
Ghigi E. 19397
Ghilardi F. 20727
Ghimicescu G. 19589
Ghosh B. N. 18964
Ghosh N. N. 19472
Ghosh S. 18787
Giammaria J. J. 20789 П
Giannattasio E. 19909
Gibert R. 18716, 18799
Giers S. 20493
Gilbert W. W. 20421 П
Giles C. H. 20469
Gilewska C. 21236
Gillespie J. S. 19212
Gilman H. 19251, 19261 19297
Gilwood M. E. 20847 П
Ginther R. J. 18595
Girard M. 18999
Giudici E. 19885
Giulimondi G. 19845
Giurgea M. 18490
Gjaldbaek J. C. 18865
Glacet C. 19253
Glahn W. H. 20325 П
Glawitsch G. 19018
Glendenin L. E. 18444
Glenz K. 20446 П
Glockler G. 18489
Glockling F. 19123
Glover R. E. (III) 18561
Glynne J. G. D. 19839
Godin A. 18915
Godin J. B. 21493
Goedkoop W. 21152, 21153
Goepfert W. F. 20915 П
Goessmann E. 19023 Д
Goethem D. M. A. 20608 П
Goffinet B. 19187, 19381
Goffredo L. 20233
Goldberg G. 19509
Golden P. L. 21449
Goldfinger G. 19462
Goldstein A. 19195
Goldstein D. 19620
Gołębiewski T. 21158
Gomberg H. J. 19643
Goodban A. E. 21094
Goodwin T. H. 18477
Goody R. M. 19041
Gordon M. 20661
Gordon L. 19533
Gordon P. 19678
Gordon R. L. 18560
Gordon S. 19471
Gordon W. L. 18697
Gordy W. 18523
Gore R. C. 18501
Gorin P. A. J. 19329
Górski J. 21083 П
Górski M. 19785
Gorter C. J. 18635
Goss W. C. 20983 П
Gottlieb H. 20890
Gottschalk G. W. 20494
Gottschall W. 20291 П
Gouinlock E. V. 19425
Gourary B. S. 18642
Goutarel R. 19362
Govindachari T. R. 19370
Grabowska A. 19586
Grabowski Z. R. 18880
Gracián J. 21059
Graf L. 18648
Graf L. 21316
Graf O. 20049
Graf P. 18581
Gragg L. G. 19434
Graham S. 19708
Grajner J. 20128
Gränicher H. 18632
Gransberg R. 19934 П
Grant I. P. 18450
Grau C. A. 21217
Graulich W. 20693 П
Gray G. W. 18740
Green G. W. 19664
Green W. 20687 П
Greenspan F. P. 20285
Gregor M. 19072
Gregory A. R. 21401
Greminger G. K. 20519 П
Grice L. 20000
Griebel C. 21170
Griesheimer R. N. 20999 П
Griessbach R. 19762 П
Griffin J. L. 19898
Griffith R. H. 19726
Grignon E. R. 20653 П
Grim W. M. 20548
Grindley D. W. 21057
Gripenberg J. 19398
Grisé A. L. 21461 П
Grob-Rossier L. 19924 П
Grodòn A. 20189
Groénewege M. P. 18497
Gromkowski A. 20182
Gross B. 18719
Groothuis H. 18731
Gross H. M. 20547
Grosse A. V. 21287П
Grossman A. 20189
Grossman P. 20515 П
Grossman P. R. 20429 П
Grotelüschen K. 21198
Grotenhuis P. 20267 П
Groth W. 18379
Grove G. R. 18439
Groves M. L. 21284 П
Grundy J. 19209
Grupp G. W. 20862
Grzegorzewicz J. 21222
Guggenheim E. A. 18861
Guha S. K. 20431
Guillemonat A. 20978 П
Guillet R. 19807 П
Guinot H. M. 20976 П
Gündel W. 20817 П
Gunn S. R. 18434
Gunstone F. D. 19393
Günther G. 21331
Gupta J. 19792
Gupta S. R. 19406
Gutmann V. 18519
Guyard J. B. 20064 П
Guyer A. 18830, 19167, 21445
Guyer A. (Jr) 21445
Guyer P. 18830
Guzmán G. M. 19450
Gwozdariew I. P. 20057 К
György P. 19325, 19337

H

Haas C. 19645
Haas M. C. 18596
Haddeland G. E. 20310 П
Haddock N. H. 20449 П
Haefeli M. 20832 П
Haehn H. 21137
Hafner E. M. 18454 К
Hagbarth O. 21451
Hagemann A. 20274 П
Hahn B. 21499
Hahnemann H. W. 20081, 20240
Hainbach O. 20712 П
Hainsworth J. G. 20613 П
Hakala N. V. 20244
Hale A. R. 21326
Hall A. J. 20467
Hall J. E. 20968
Hall R. A. 19714
Hallam H. E. 19627
Haller H. L. 19813
Haller J. F. 19737 П
Hallett J. P. 21211
Halls E. E. 19917, 21341
Halsey G. D. 18928
Ham G. E. 20763 П, 20780 П
Hamaguchi K. 18917
Hamann S. D. 18669
Hamilton F. D. 19005
Hammel E. F. 18634, 18680
Hammer R. N. 18907 Д
Hammers F. L. 19065
Hampson H. 20990 П
Hampson H. 21407
Hammond G. S. 19116
Hancher R. L. 19893
Hannig K. 18954 Д
Hansen A. 20950
Hansen R. D. 18936
Hansen R. S. 18936
Hansen W. C. 20025
Hanson W. T. 20610 П
Hanušová J. 19101
Happe W. 20508 П
Hara H. 21041 П
Harang R. A. 20227
Harbaugh F. L. 21503
Harding C. T. 20262 П
Hargreaves K. R. 19193
Harlay V. 19281
Harman C. S. 20901
Harper L. E. 20105
Harrand M. 18859
Harrington R. C. 20781 П
Harris F. E. 18664
Harris G. W. 18560
Harris J. N. 18712, 21495
Harris J. T. 18540
Hart R. W. 18524, 18642
Harteck P. 19037
Hartig M. J. 19190
Hartley F. L. 20256 П
Hartman P. 18544
Hartmann M. 20900
Hartree D. R. 18458
Harukawa T. 19391
Haruni M. M. 21403
Harvey A. 21252
Harwood M. G. 18571
Haslam J. 19495
Hata F. 20588 П
Hata N. 18507
Hatfield W. D. 20162
Hauffe K. 18888, 20069 П
Haug A. 18599
Haug R. 20885—20887
Hauschulz B. 20712 П
Hausen H. 21417
Hauser K. H. 18530
Haward R. N. 19458
Haw S. C. 18471
Hawkes J. A. 20989 П
Hawley R. I. 20746
Hayden R. J. 18444
Hayek E. 18940, 19016
Heath R. W. 21473 П
Heath T. D. 21480 П
Heath-Brown B. 20413 П
Heaton C. D. 20376 П
Hechelhammer W. 20804 П
Haffernan K. J. 18976
Hegedus I. 20953
Hegedüs Z. 19892
Heiks J. R. 18696
Heimberger W. 20016
Hein D. W. 19218, 19289
Hejtmánek M. 18946
Helbig W. A. 20169 П
Hellwarth R. W. 18467
Henkel K. 20817 П
Henly L. 19600
Henzler K. 19025 Д
Hepner G. 19656
Herak M. J. 18966
Herak M. M. 18966
Herbstein F. H. 18570
Heritage C. C. 20985 П
Hermans A. C. 19179
Hermans J. J. 19433
Hermans P. H. 19424
Hernandez Montis V. 18548
Herr W. 19568
Herrick G. S. 20443 П
Herringshaw J. F. 18884
Herrmann J. 19413 Д
Herth H. 20520 П
Herz W. 19282
Herzenberg A. 18411
Hes J. W. 21114
Hesp V. 20235
Hess W. 21377
Hessel F. A. 20831 П
Hettel H. J. 19535
Hey D. H. 19132, 19353
Heyns K. 19336
Heywang G. 19343
Hickinbotham A. R. 21173
Hickman J. B. 18730
Hickman J. R. 19156
Hietaranta M. 21235
Higatsberger M. J. 19716 П
Higginbotham O. 21128 П
Higgins G. H. 18434
Higgs D. G. 19593
Hilborn E. H. 20838 П
Hill A. J. 20393 П
Hill E. G. 21193
Hill G. D. 20615 П
Hill G. R. 18826
Hill H. 19947 П
Hill J. J. 18594
Hill R. D. 18436
Hill R. W. 19211
Hill T. L. 18683
Himel C. M. 20311 П
Hinkel E. T. 20651 П
Hinrichs H. 18847
Hipp N. J. 21284 П
Hiraoka H. 18757
Hirayama K. 18499
Hirayama O. 21072
Hires J. 20246
Hirsbrunner H. R. 20474
Hirschberger P. 20691 П, 20715 П
Hirschmann K. 21177
Hirt R. 19284
Hisazuni K. 19734 П
Hiskey C. F. 19542
Hiteshue R. W. 21449
Hixon F. E. 20231
Hoarau J. 18531
Hoare M. R. 18944
Hobbs M. E. 18540
Hobson J. D. 19366
Hoch M. 18729
Hodge N. 18854

Hoebeke F. 18747, 18748
Hoeck H. 20478
Hofe H. 21342
Hofer L. J. E. 19021
Hoffman E. 21200, 21213
Hoffmann G. 21067
Hoffmann H. J. 20722 П
Hoffmann R. W. 19884
Högfeldt E. 18742
Hogg J. A. 19358
Hogg W. H. 20774 П
Hohenschutz H. 19030 Д
Holden A. N. 18631
Holland D. O. 20351 П
Holland R. S 18534
Holley T. F. 19395
Holloway F. A. L. 20767 П
Holmes A. 19309
Holmes A. D. 21215
Holmes R. B. 20393 П
Holmquist S. 19215
Holroyd L. V. 19683
Holt P. F. 18911, 19125
Holzbecher Z. 19525
Honeyman J. 19353
Hoog P. H. 20641
Hoover J. I. 18846
Hopff H. 19244
Hopkins E. F. 21244 П
Hopper E. W. 21319
Hörer O. 18909
Horiguchi Y. 19742
Horn H. 19856
Horning S. C. 19770 П
Hornsby K. M. 20630 П
Horstman E. L. 19508
Horstmann D. 21344
Horswood C. 20778 П
Hoshino T. 19114
Hough L. 19329
Houkelekian H. 19565
Houth G. N. 20517
Houwink E. H. 20659
Hovey N. W. 19898
Howard H. W. 21250 П
Howard W. L. 19216
Howe P. G. 18963
Howe R. F. 20767 П
Howell W. N. 19947 П
Howlett J. 20309 П
Hoyt P. R. 21496
Hruby V. 20185
Hseu Tong Ming 19539
Hsu C. T. 21434
Hsu K. J. 19080
Hubbard R. A. 19122
Huber A. 18744
Huddleston J. G. 20287 П
Hudson J. H. 19805 П
Huebner C. F. 19363, 19364
Huemer H. 20425 П
Huffman E. H. 18979
Hughes B. P. 19125
Hughes D. A. 20893
Hughes G. K. 19369
Hughes M. F. 18826
Hughes W. J. 21486 П
Hulač V. 21174
Hummel R. W. 18844
Humphrey B. J. 20506 П
Humphrey F. B. 19633
Hunter D. 21524
Hunziker F. 19284
Hurka W. 21240
Hurley A. C. 18470
Hurley F. R. 18804
Huss R. 20439 П
Hüttenlocher R. 20507 П
Hüttig G. F. 19018
Hydell R. C. 20999 П
Hyslop R. 21320

I

Iancu S. 19617
Ichishima I. 18516
Iddings G. M. 18979
Illies R. 21125
Imahori K. 19686
Imhausen K. H. 20906 П
Imhoff K. 20155
Imhoff W. G. 21347
Inghram M. G. 18444
Ingold W. 21515 П
Inouye Y. 21072
Ioan V. 18802
Ionescu C. N. 19255
Irsa A. P. 19491
Isemura T. 18917
Ishii K. 21035 П
Ishikawa H. 19391
Ishimori T. 18708
Ishinada K. 21041 П
Iskra J. 20899
Ito M. 18507
Ito M. 20365 П
Ito S. 20584 П
Itoh T. 18476
Iwersen J. E. 18427

J

Jack K. H. 19021
Jacklin C. 20125
Jackson J. D. 18424
Jackson R. I. 19751 П
Jacob J. 19289
Jacobs T. 20835 П
Jacobsson G. 19673
Jacquinot P. 19656
Jaekel G. 18656 Д
Jabłoński A. 18841
Jahn W. 18572
Jain A. C. 19256
Jain S. K. 20469
Jamamoto H. 20584 П
Jamanaka K. 20584 П
James A. T. 18942
Janák J. 19100
Janda M. 21429
Janicki M. A. 21219
Janistyn H. 20639
Janot M. M. 19362, 19372
Janssen R. 18965
Jeanloz R. W. 19330
Jebsen Marwedel H. 18690
Jedlička H. 20065 П
Jelinek C. F. 20324 П
Jellinek F. 18564
Jen C. K. 18601
Jeníček L. 18371
Jenkins R. O. 19717 П
Jenner E. L. 20352 П
Jenness R. 19523
Jennings T. J. 18650
Jensen O. 19738 П
Jentzsch D. 19485
Jepson J. B. 19386
Jerschkewitz H. G. 19034 Д
Jöbstl H. 19018
Johann I. 18848
Johannin-Gilles A. 18542 Д
Johds H. F. 19844
Johnson C. M. P. 18426
Johnson E. F. 21389
Johnson E. J. 19867
Johnson F. D. 20871
Johnson J. W. 18562
Johnson P. D. 21294 П
Johnson R. A. 19580
Johnson R. G. 19251
Johnston C. B. 20147
Johnston H. L. 18729
Joklik A. 21469 П
Jones A. B. 21365
Jones B. 18740
Jones D. M. 20328 П
Jones E. R. H. 19153
Jones F. G. W. 19849
Jones G. 19409
Jones G. A. 18426
Jones G. O. 18675
Jones J. K. N. 19329
Jones L. V. 18696
Jones R. G. 19260, 19265, 19266
Jones W. W. 19858
Jönsson A. 19222, 19223
Jordan J. 18877
Jordan W. A. 20282 П
Jørgensen C. K. 18482
Joshi R. M. 19456
Josten F. 19768 П
Jucker E. 19377
Julia M. 19227
Junek H. 19399
Jürges W. 20925 П
Jüttner B. 20217 П
Jutz J. 18830
Juve A. E. 20676

K

Kaess F. 20426 П
Kaffer H. 20777 П
Kagan S. S. 21456 К
Kahan J. 19698
Kaiser F. 21400
Kaiser R. 18518, 20073 П, 20682
Kajtár M. 19385
Kalil J. 21433
Kalinowski B. 20189
Kallab F. 20531 П
Kallinich G. 19332
Kalnins A. 20931
Kaloč J. 19889
Kalous V. 19631
Kaltofen R. 19172
Kammer F. 21159
Kamp H. 19704
Kanda T. 18528
Kane G. P. 19725
Kaneko S. 20402 П
Kantebeen L. J. 20173 П
Kanzaki H. 18583
Kapella G. E. 21080
Kapur S. J. 19456
Karabinos J. V. 21080
Karmalkar P. K. 18891
Karwat E. 20085 П
Kasemann E. 20782 П
Kasl J. 19530
Katori Y. 19379
Katz R. 18433
Katz S. 19676
Kauppi T. A. 20663
Kawaji S. 18593
Kawamura J. 20584 П
Kawecki H. C. 19772 П
Kay H. F. 18649
Kazi H. J. 18764, 18766
Kear R. W. 21314
Keck R. 21469 П
Keglević D. 19384
Keightley W. A. 20228
Keil A. 20747
Keirsbilck N. 20627 П
Keith H. D. 18559
Keller A. 19440
Keller F. 19365
Keller O. 20557 П
Keller S. P. 18608
Keller W. E. 18680
Kelley W. B. 20998 П
Kemula W. 19586
Kendall W. B. 20615 П
Kennedy A. J. 19672
Kennedy R. N. 20754
Kenty C. 18466
Kenyon A. S. 20825 П
Kenyon C. 19540
Kenyon J. 19156
Kenyon O. A. 19520
Kepes A. 21138
Kerényi E. 20251
Kern R. 18652
Kern W. 18792, 19455
Kern W. 20515 П
Kerr T. J. 20500
Kerr W. 19643
Kerschbaum E. 20565 П
Kessel W. G. 21049
Kessler K. G. 18464
Ketelaar J. A. A. 18497, 19645
Keysselitz B. 19908
Khorana H. G. 19410
Kharasch N. 19236
Kielland J. 19750 П
Kienitz H. 18506
Kihm G. A. 20706 П
Kikiewicz Z. 20965
Kilpatrick J. E. 18634, 18680
Kilpatrick M. 18536
Kilthau M. K. 20829 П
Kincses G. 19786
King D. T. 18911
King E. L. 19002
King F. E. 19407—19409
King H. 18376
King J. A. 19240, 19298
King T. J. 19407, 19408
Kipling J. J. 18935
Kirby W. G. 20723 П
Kirk R. E. 19724 К
Kirkham R. H. H. 20041
Kirkwood M. W. 19286
Kirschbaum E. 21415
Kirschner M. 21126
Kirstahler A. 20817 П
Kirsten W. 19619
Kissling A. 20009
Kittel C. 18640
Kitto W. H. 21465 П
Klarmann E. G. 20645
Klasens H. A. 21290 П
Kleemann H. 21527
Kleiber M. L. 21450
Klein E. 18848
Klein F. S. 18794
Klemens P. G. 18673
Klohs M. W. 19365
Klosa J. 19257
Kluyver A. J. 20659
Kluyver J. C. 18428
Knapp O. 19972
Knappstein H. 21497
Knoth P. 19276
Knox R. 19046
Knuth-Winterfeldt E. 21296
Kobata T. 20259 П
Kobayashi A. 18593
Kobb D. K. 21073
Koberstein E. 19666
Kobyłszyk A. 18758
Kočandrle F. 21452
Koch H. 20487
Koch P. A. 21008
Kochanek H. 20475
Kochanowsky W. 18960
Kochi J. K. 19116
Kockel B. 18473
Koehneke J. H. 20411 П
Koenecke D. G. 20922 П
Koenig C. 20775 П
Koerber W. K. A 20608 П
Kofes A. 19699
Kofoed-Hansen O. 19636
Kohler A. 19126
Kohler F. 18743
Köhler M. 21126
Kohn A. 19504
Kôi Y. 18525
Koivisto A. 18795
Kokkoros P. 18569
Kokot F. 19503
Kölbel H. 20289 П
Kolka A. J. 20358 П
Kollonitsch J. 19148
Koltai G. 20946
Kolthoff I. M. 18783, 18877
Komatsu C. 18478
Konecky M. S. 19848
König J. 20916 П
Königer A. 21299
Konopicky K. 19987
Konta J. 19073
Kooy J. 19433
Koref A. 19431
Koroleff F. 19560
Kortsch W. 19447
Koryta J. 18881
Koski W. S. 18427
Kossel W. 18647
Kottász J. 21184
Koutecky J. 18881
Kovács J. 19385
Kowalska E. 18396 К

Koyama T. 19040
Kozak W. 20286
Kozima K. 18533
Kracker H. 20432 П
Krahules L. 19583
Kramer D. 20162
Kramers H. 18731
Kratky O. 19429, 19449
Kratohvil J. 18966
Krause A. 19017
Krause F. 21483 П
Kraußold H. 21423
Krawczyk D. F. 20153
Krebs H. 19774 П
Kreger J. M. 20008
KressmanT. R.E.20175П, 20176 П
Krettler A. 19027 Д
Krishna Avasthi B. 19289
Krishnaswamy N. 18949
Kröger F. A. 21289 П, 21290 П
Kröger M. 20359 П
Krohn A. 19898
Kromer G. 19184
Kronig R. 18497
Kropa E. L. 20790 П
Křtinský K. 21124
Kruber O. 20209 П, 20210 П
Kruedener H. J. 20982 П
Krüger H. M. 19621
Krüger J. 20172 П
Krüger R. 19469
Kruizinga J. H. 18497
Krupp F. 19303
Kubo H. 20586 П
Kuczyński W. 20193
Kuhn W. 18864
Kühn W. 20551
Kühnhanss G. 19287, 20320 П
Kulda D. 19883
Kulp M. P. 21048 П
Külz F. 20564 П
Kumar K. 18420
Kunath H. 20018
Kunze G. 18574
Kurihara T. 21502
Kurth E. F. 19406, 20977 П
Kushner J. B. 19914
Kutscher U. 21135
Kutter F. 21162
Kutzelnigg A. 19938 П
Kuwabara J. 20918 П
Kwan T. 18928
Kwan F. P. 19580
Kyger W. M. 21324
Kysil B. 19562

L

Labarta E. 21348
Lacourt A. 19547
Lacroix J. A. E. 20650 П
Ladd E. C. 20294 П
Lafleur S. 18684
Lafont P. 19109
Lain N. S. 21117
Lal B. B. 18838
Lalande R. 18531, 19107
Lambinon G. 21127 П
Lamm O. 18956
Lamphere R. W. 18441
Land E. H. 20618 П, 20619 П
Landauer S. R. 20293 П
LandwehrmannG. 19938П
Lane A. M. 18418
Lang G. 19499
Lang M. 21507
Lange E. 18910
Lange W. 20217 П
Langenbeck W. 19157
Langevin H. 18421
Langguth R. P. 18751
Langlois G. E. 21404
Lagneau C. 20633
Lankau C. A. 20685 П
Lantz R. 20456 П
La Piana F. G. 20517 П
La Rosa C. 19249
Larson R. J. 20323 П
Larson T. E. 19600
Lasure E. P. 20536 П
Laszkiewicz L. 20955
Latif K. A. 19233
Laucius J. F. 20484
Laustsen F. 21195
Lawrance W. A. 19566
Lawson A. 19386
Lawton V. D. 19386
Lax M. 18643
Lazarević D. P. 19487
Lazăr-Jucu D. 19544
Lazarre F. 18914
Lea B. A. 20451
Leach S. 18498
Leake W. W. 19277
Leary R. H. 18388
Lebovits A. 19465
Le Brocq L. F. 19001
Lechauguette G. 18915
Lechleitner J. 19016
Lecomte J. 19503
Leder L. B. 18487
Lederer E. 19323
Ledrut J. H. T. 20416 П, 20558 П
Lee C. Y. 18687
Lee E. W. 20607 П
Lee L. V. 21483 П
Lee M. R. 18433
Lee S. 20514 П
Lee T. 19650
Leeks R. E. 20685 П
Leeman J. N. J. 21464 П
Leffer F. A. W. 20257 П
Leffler J. E. 19122, 19136
Lefker R. 19660
Léger P. 18915
Le Hir A. 19362
Lehmkuhl H. 19308
Lehmkuhl W. 19302
Lehnert H. 20827 П
Lehotay L. 20246
Lehovec K. 18615
Lemieux R. U. 19146
Lemmerzahl J. 21206
Le Moal H. 19110
Lengyel B. 19968
Lentz C. P. 21427
Leoveanu O. 19255
Le Peintre M. 18937
Lepoutre G. 18868
Leroy R. 19599
Leski R. 19810
Leśniański W. 20286
Leung Yuen Chu 18563
Lev M. S. 21282 П
Levick R. 19055
Levin R. H. 20576 П, 20578 П
Levine R. 19277, 19312
Levy J. L. 18621
Levy R. 20330 П
Levy R. M. 21001 П
Lewis E. S. 19129, 19130
Lewis J. 18854
Lewis J. T. 18472
Lewis M. N. 19298
Lewis W. K. 19732 П, 19733 П
Leydon A. J. 20701 П
Liandier L. 19578
Liang Chu S. 18686
Libby R. L. 20594 П
Liceni F. 20116
Licharz C. E. 19944 П
Lidiard A. B. 18641
Lidner F. 20592 П
Lieberherr R. 19284
Ligett W. B. 20358 П
Lilie H. 19031 Д
Lillie H. R. 19974
Limerick J. M. K. 20947
Lincoln F. H. 19358
Lincoln J. 21015 П
Lindberg B. 19340
Linde R. 20085 П
Lindegren C. R. 19443
Lindemann E. 21123
Lindenfelser R. 20829 П
Lindenhovius H. J. 21487
Linder R. 18693
Linder W. 19729 П
Lindner R. 18588
Lingane J. J. 19555
Linhard M. 19000
Linnell R. H. 18770
Lippke M. 21393
Littmann E. 20340 П
Litynski T. 19790
Livadas G. 19847
Ljungström F. 20215 П
Loasby G. 21053 П
Löbel R. 20009
Lockman C. L. 20984 П
Lodge J. P. 18974
Lodin L. O. 21234
Logemann W. 19185
Lohmeyer G. T. 20156
Lomax E. L. 19723
Lombard R. 19126, 19343, 19352
Long F. A. 19438
Longuet-Higgins H. G. 18483
Löpp E. 19923 П
Lora Tamayo M. 19103
Lord N. W. 18601
Lorenzi O. 21119
Lorking K. F. 18875
Loucks K. W. 21244 П
Loughran G. A. 20790 П
Loukomsky S. A. 20443 П
Low W. 18606
Löwdin P. O. 18456
Lowenheim F. A. 19911
Lowery E. M. 20881
Lucas R. A. 19363
Ludewig H. 20805 П
Ludka W. R. 21498
Ludsteck D. 19177
Ludwig P. F. 19984
Luft N.W. 18488, 20203
Luis P. 19613
Luke C. L. 19559
Luther H. 19647
Lüthi H. 21166
Lutz R. E. 19212—19214
Lutz R. G. 19212
Lynch J. M. 18501
Lynn W. R. 20154

M

McAdams D. R. 20269 П
McAllister S. H. 20273 П
McAndrew J. 19060
McArthur D. A. 21346
McBryde W. A. E. 19595
McCallum I. 21508
McCarthy J. L. 21447
McCarthy J. R. 21042 П
McCarthy P. R. 20283 П
McCleskey C. S. 19694
McCombs J. B. 21511 П
McCormick G. H. 18447
McCune H. W. 18573
McDermot H. L. 18923
McDonald A. D. 18460
McDonald C. E. 21192
McDonald D. M. 19264
MacDonald J. A. 19414 Д
MacDonald S. F. 19264
MacDonald W. M. 18442
McDonough E. G. 20640
McDowell M. R. C. 18472
McGlashan M. L. 18681
McGrath T. F. 19312
McGregor K. 20905 П
McIntosh A. H. 19819
McIntosh R. 19693
Mack P. B. 20499
Mackay J. S. 20422 П
McKeag A. H. 21288 П
Mackor E. L. 18497
McLaren K. 20498
McLauchlan J. H. 20526 П
McLaughlin E. R. 21444
McManus A. R. 20997 П
McMaster A. J. 21465 П
MacMasters M. M. 21202
McMeekin T. L. 21284 П
McMillan F. H. 19298
McNab J. G. 20244
Macneal I. R. 20469
McOmie J. F. W. 19225
MacPhillamy H. B. 19364
McQuillin F. J. 19346
McWhorter E. J. 19245
Maddock A. G. 18991
Madge E. W. 20687 П
Maes E. 21190, 21209
Maffitt D. L. 20106
Magat M. 18666
Magdoff B. S. 18579
Mager A. 20592 П
Magerlein B. J. 20576 П, 20578 П
Maginot C. 20064 П
Maguire M. H. 19341
Mahan J. E. 20349 П
Majury T. G. 19451
Mäke G. 19731 П
Makoru L. 20652 П
Mallett M. W. 18809
Malm L. L. 21049 П
Maltby J. G. 21110
Manchester F. D. 18700
Mandelkern L. 19444
Mankowich I. 20382 П
Mannheimer H.S. 20405 П
Manning G. 18452
Mánok F. 18858
Mantica E. 19441
Mantzell E. 21514 П
Mapother D. 18634
March N. H. 18414, 18582
March R. B. 19815
Maresch F. 20426 П
Margolis J. M. 21291 П
Mariani E. 21111
Mariani M. 19840
Maricourt H. 21180 П
Marino C. L. 20685 П
Marins J. E. R. 19618
Marks B. S. 19273—19275
Marley J. L. 19554
Marmier P. E. 19658
Marotta R. 20921 П
Marron Huidabro P. 19870 П
Marsden R. J. B. 21047 П
Marsh B. H. 20917 П
Marshall M. D. 18978 П
Marson H. W. 20419 П
Marszak-Fleury A. 19174
Marteau G. 21169
Martin D. 19507
Martin D. 21261
Martin H. G. 18448
Martín Panizo F. 19103
Martin W. I. R. 21047 П
Martineau L. 19162
Marton L. 18487
Marton O. L. 20637
Marty N. 18421
Maryott A. A. 18665
Marzat J. 19607
Marzin A. 20316
Marzullo S. 19995
Masahata H. 20776 П
Maschka A. 18519
Mason R. B. 20910 П
Mason W. P. 18628
Massey J. T. 18524
Massmann W. 21527
Mastai G. 19903
Matalerz P. 19310
Mathauser G. 21280 П
Mathers F. C. 19907
Matheson G. L. 21462 П
Mathieu J. P. 18596
Mathis C. H. 21511 П
Matsuda T. 20571 П

XUM

Matta R. 21424
Matthaes W. 21030 П
Matthews F. W. 19605
Matthews J. H. 18460
Matthews J. S. 19102
Matthias B. T. 18631
Mattsson N. 21232
Mauderer R. 21275 П
Maunula U. 20929
Maute R. L. 19478
Mauthe G. 21251
Mauz 20159
Mavity J. M. 20387 П
Maxon M. 19815
Maxted E. B. 18819
Mayer M. W. 20262 П
Mayne J. E. O. 20864
Mazzanti G. 19441
Mebes H. 20874
Mecco J. M. 20483
Mecke R. 19615
Meer V. 20964
Meffroy-Biget A. M. 19428
Meggers W. F. 18464
Megill L. R. 21495
Mehner-Wilson V. 20724 П
Mehta T. N. 21070
Meis H. 20728
Meissner E. 21513 П
Meites L. 19491, 19492
Melamed S. 20802 П, 20809 П
Mellor A. 20477
Meltzer R. I. 19240
Mendlik F. 21152
Menger A. 21210
Mention M. 21181 П
Mentser M. 19021
Mergault P. 18886, 18887
Merkel E. 19147 Д
Merlin J. C. 19020
Merrill T. B. 19957
Merz W. J. 18631
Mesnard P. 19607
Mester H. 18849
Metcalf R. L. 19815
Metten T. 20766 П
Meuli K. 21445
Meunier P. L. 20484
Meuwsen A. 18990
Meyer H. J. G. 18598, 18600
Meyer H. R. 19284
Meysenbug C. M. 20726
Michaelis M. 19717 П
Michalowicz A. 18431
Michaud R. 19070
Michel G. 19105
Middleton A. W. 20654 П
Miege G. 20854 П
Miescher E. 18493
Miescher K. 20362 П
Miessner G. 18604
Mietzsch F. 20390 П, 20391 П, 20396 П, 20559 П
Mignolet J. C. P. 18929, 18930
Miki T. 19391
Mikusch J. D. 20874
Milas N. A. 19382
Miles J. L. 18649
Miller F. M. 19315
Miller G. L. 19713
Miller J. R. 20255 П
Mills I. W. 20278 П
Milner G. W. C. 19536
Milner M. 21192
Mincheff E. E. 21454
Minchin L. T. 20236
Minhorst E. G. 18657 Д
Miori G. P. 19185
Misono A. 20845 П
Miss A. 19616, 19617
Miszczak M. 21490
Mitchell H. K. 19375
Mitchell M. B. 19375
Mitlin N. 19848
Mitra A. K. 19326
Mitra S. S. 18667, 20223
Miyamoto H. 20590 П
Miyata N. 18645
Mizushima M. 18523
Mizushima S. 18516, 18517, 18539
Młodecka J. 19609
Mockler R. C. 18520
Mod R. R. 18541
Modigliani P. 20063 П
Moelants L. 19489
Moeller T. 19538
Moellering W. M. 18455 Д
Moffatt J. 19293
Moffatt J. G. 19410
Moffat R. D. 18425
Mohan Rao G. J. 20092
Mohr G. 19415 Д
Moilliet J. L. 18934
Moiseiwitsch B. L. 18472
Mold J. D. 18501
Molstad M. C. 21434
Monier J. C. 18652
Montariol F. 19591
Montgomery R. S. 20183
Moody L. E. 20244
Mooney O. D. 19777 П
Moore F. L. 18874
Moore J. A. 19359
Moore N. P. W. 20267 П
Moore R. L. 18785
Moosbrugger M. 20314 П
Mooser E. 18636
Moraglio G. 19441
Morawetz H. 18796
Morini P. 21147
Morioka S. 18876
Moriitz H. 19498
Morningstar R. E. 197[illegible]0 П
Morris A. L. 20070 П
Morrison J. B. 21319
Morrison J. L. 18933
Morrison R. B. 18808
Morrison S. R. 21188
Morrison W. H. 19941 П
Moschel W. 20784 П
Moser H. 19648
Mossczi F. 20181
Moss E. T. 21101
Möttig H. 19752 П
Mounsey R. 20132
Moulton R. W. 21396
Moussaud P. 20708 П
Mousseron M. 19296
Mudrovcic M. 20602
Muehlhausser C. K. 20404 П
Mühlschlegel B. 18773 Д
Muhr H. 19331
Mukaiyama T. 19114
Mukherjee S. 21076
Müller E. 19177
Müller E. 19913
Muller G. 19360, 19361
Muller J. F. 21250 П
Müller K. 19668
Mullen T. C. 21263
Muller W. 19929 П
Müller W. 20784 П
Munch J. C. 20552
Munds 20970
Munier R. 18948
Munson J. J. 21115
Murmann K. 18995
Murphy B. M. 19707
Murphy E. A. 20687 П
Murray H. D. 20620 П
Murray M. D. 18541
Musil A. 18728
Musteată C. 19589
Mutaguchi M. 19532
Muth F. 19873 П
Muthana M. S. 20631
Mutter R. 19615

N

Nadal N. G. 20634
Naeser C. R. 19007
Naffa P. 19347—19349
Nagaraja R. K. R. 19833
Naik R. M. 19224
Nakagawa I. 18516, 18517
Nakagawa K. 20919 П
Nakajima M. 21045 П
Nakayama M. 21502
Nakayama T. 21309
Nanda V. S. 18725
Narasimhan N. S. 19370
Narasimhan P. T. 18535, 18630
Narayana C. S. 19820
Narracott E. 20861
Näsänen R. 18855
Nash N. G. 19124
Nataf R. 18412
Nathan A. H. 19358
Natta G. 19441, 19442
Nawrot J. 21262
Nayler P. 19232
Neale A. J. 18797
Nebel 19042
Neber M. 20314 П
Nebrera Escobar J. 19870 П
Necke A. 21521
Neelakantan S. 19396
Neff J. A. 18730
Negre E. 21169
Nelson C. C. 20262 П
Nelson J. F. 20922 П
Nenitescu C. D. 18359, 18802
Neptune J. A. 19002
Ness A. B. 20837 П
Nestle K. T. 19794
Neth F. T. 18804, 18989
Neuber H. 21096
Neuewelt O. A. 20516 П
Newby H. 20793 П, 20826 П
Newman R. 18624
Newnham I. E. 19745
Nickl E. 20923 П
Nicoll F. H. 20061 П
Niculescu V. 19255
Niederhauser J. P. 20465
Nielsch W. 19923 П
Nielsen E. J. 20585 П
Nielsen J. 20861
Nielsen J. M. 18897
Nielsen M. L. 21537 П
Nielsen O. B. 19636
Nienburg H. J. 20297 П
Niira K. 18639
Nijveld H. A. W. 20660
Nikitin A. A. 19793
Nikkilä O. E. 21185
Nilsson S. 21232
Nishijo S. 20350 П
Nissan A. H. 20967
Noda H. 19426
Noda M. 21072
Nöhmann H. 19762 П
Noland W. E. 19270
Nordlander K. J. H. 20994 П
Nosberger V. 21121
Novotny A. 19809 П
Noyce D. S. 19106
Noyes H. P. 18454 К
Nübling W. 19467 Д
Nussberger G. A. 19374

O

Obellianne P. 20456 П
O'Connor R. T. 18541
Oden E. C. 20226
Oesterle G. 19692
Offenbach J. 19453
O'Flanerty F. 21266
O'Friel Z. 18429
Ogg W. 18358
Oguchi T. 18639
Ohfuka T. 21037 П
Ohno K. 18476
Ohshima R. 21045 П
Oita K. 19215
Okada T. 21054 П
Okun D. A. 20154
Oliverio V. T. 19313
Olivier H. R. 18937
Olley R. 21419
Olson A. R. 18800
O'Neal G. M. 20450 П
O'Neill J. A. 21056
Oniciu L. 19475
Onyszchuk M. 18779
Oosterhoff L. J. 18497
Opitz W. 21161
Opler A. 19653
Oplinger G. 19520
Oppenauer R. 20306 П
Oppermann E. 18774 Д
Oppliger W. 20446 П
Orban E. 18696
Orchih M. 18833
Ordon J. 19722
Orem T. R. 20283 П
Orlewska M. 21522
Orning A. A. S. E. 18827
Oroshnik W. 19378
Orth G. O. 21283 П
Orzéchowski A. 18820
Osborne R. N. 18979
Osterheld R. K. 18715
Ostertag H. 18726
Oswald F. 18620
Oth A. 18957
Othmer D. F. 19724 К
Otting W. 18514
Ourisson G. 19347—19350
Ovenston T. C. J. 19540
Overberger C. C. 19273—19275
Overberger C. G. 19465
Owens H. S. 21094
Owens M. L. 19478
Oyler J. R. 20143
Ozaki S. 19114

P

Pacault A. 18531
Pachner J. 18691
Pacifico C. 20493
Packie J. W. 20262 П
Padmanabhan V. S. 19144
Paetzold H. K. 19036
Page J. A. 19555
Pahl W. H. 20719 П
Pais I. 18992
Palit S. R. 18863
Palladini F. D. E. 21148
Palm A. 18536
Palma M. U. 18529
Palmer L. C. 19274
Palumbo D. 18529
Panckhurst M. H. 18853
Pande G. D. 21063
Pan Kuan 19539
Pape C. H. V. 20165 П
Pardee W. A. 20079 П
Parepeanu G. 20023
Parham W. E. 19192
Pařizek R. 18984
Parker M. E. 21364
Parker R. L. 18555
Parry R. W. 19301
Parton H. N. 18853
Partridge M. W. 19292
Pascoe W. R. 20850 П
Pataki L. 18992
Pathak S. P. 21063
Patterson A. 18868
Paufler F. E. 20168 П
Paul R. 19569
Paulevé J. 19632
Paulsen H. 19336
Pavolini T. 19290
Pawel J. B. 21483 П
Pawel M. T. 21483 П
Pawlik I. 19485
Pawlowski J. 18668
Pawlyk P. 21295 П
Pawtowska H. 19963
Payne H. 18685
Peal W. J. 19353
Pedrocchi G. B. 20690 П
Peebles W. C. 19021
Peñalver R. 21523
Peniston Q. P. 21447

XUM

Pepkowitz L. P. 19554
Perakis N. 18532
Perdok W. G. 18544
Périnet G. 19070
Perk C. G. M. 21100
Perlin A S. 19324
Permut A. 20870
Perrin R. 18587
Perros T. P. 19007
Perrot R. 19226
Perry E. S. 21075
Perry J.J. 20226
Pesta O. 20823 П
Peters H. 18655 Д
Petfield R. J. 19117
Petit G. 18859
Petrescu G. 18490
Petrow V. 19380
Petry J. 21500
Petsch G. 20568 П
Peyrot P. P. 20811 П
Pezold F. A. 19699
Pfeiffer I. 18888
Pfleumer H. 20709 П
Pfohl W. 19302
Pham Mau Quan 18662
Phillips C. S. G. 18902
Phillips D. D. 19217, 19245
Phillips G. L. 19843
Phillips J. H. 19563
Phillips J. N. 18916
Phillips W. R. 18426
Philipsborn W. 19367
Pickaree R. W. 20889
Pickthall J. 20638
Pierce E. S. 19229
Pierce R. H. H. 19443
Pieruccini R. 19087
Pietruczuk R. 19628
Piganiol P. 20758
Pigerol C. 19161
Pike H. 20909 П
Pillai S. C. 20092
Pinar M. 19103
Pinner R. 19888
Pino P. 19441
Piper W. W. 21294 П
Pisante J. 20720 П
Pissarjevski O. 18394 К
Pistor H. J. 20300 П
Pitre A. S. 21386 П
Pleva V. 21221
Plewes A. C. 17911
Podrazky V. 21124
Poehls P. 20389 П
Pöhls P.20390 П, 20391П
Pokorný J. 19081
Poldervaart J. L. 20660
Policard A. 21531
Polinszky K. 18903
Poluzzi A. 20882
Polyák S. 19194
Ponci R. 20550
Pontello A. 19021
Popescu T. 20146
Popkin A. H. 20280 П
Popp B. 20319 П
Porck A. J. E. 19189
Porod G. 19449
Porter F. W. B. 20263 П
Porter H.D. 20625 П
Porto S. P. S. 18492
Pospišil Z. 19954
Posthumus D. K. 18397 К
Postma J. C. W. 19182
Potter A. G. 18906 Д
Potterat M. 19712
Potts W. J. 18508
Poucher W. A. 20635
Pounder D. W. 20687 П
Pouradier J. 18750
Pourrat H. 19372
Powell J. H. 20788 П
Power H. E. C. 21108
Powers J. E. 21446
Praeger S. S. 20496
Prager J. 19196
Prelog V. 19194
Prengle R. S. 21395
Preston M. A. 18420
Preston R. S. J. 21301
Preuß F. R. 20415 П
Prichard J. H. 20818 П
Prigogine I. 18684
Prill E. J. 20339 П, 20342 П
Prober M. 18789
Probst O. 20361 П
Proctor W. G. 18527
Protekta J. 20948
Protzer W. 19335
Prue J. E. 18861
Pruett C. H. 18432
Prugne P. 18915
Pryce M. H. L. 18438
Pryl A. 19978
Puchnar B. 21307
Puddington I. E. 18963
Puig I. 20725
Pullman J. C. 20848 П
Purcell E. M. 18692
Purnell J. H. 18944
Püschel R. 19556
Puskás A. 21151

Q

Quaedvlieg M. 20345 П
Quagliano J. V. 18516, 18517

R

Raaen H. P. 19546
Rabaté J. L. 20857
Rabo G. 20230
Rachner M. 20668
Ráčik J. 19072
Radd F. J. 21325
Radica R. 19014
Radomański T. 21241
Raghava-Rao B. H. S. V. 19006
Rahman A. 18474
Rai C. 20631
Rainey J. W. 19793
Răitaru O. 19728
Ramachandramurty M. S. 21107
Ramanayya S. V. 21107
Ramsey J. B. 19149
Ranalli F. 20731
Ranauto H. J. 21082
Ranby P. W. 21288 П
Rand M. C. 19565
Randall D. I. 20447 П
Rangaswami S. 19404, 19820
Rankin L. P. 20798 П
Ranson G. 19068
Rao B. Y. 21070
Rapaport E. 18973
Rastogi R. P. 18732
Rastrup E. 20048
Rath H. 20464
Rathgeber P. 20714 П
Raudonat H. W. 19468 Д
Raupach M. 19482
Raymond V. 21525
Raymond W. D. 21194
Raynaud H. 18750
Rayner J. W. R. 19805 П
Raynes B. C. 19920
Raz B. J. 18454 К
Rech-Frollo M. 19071
Reddie W. A. 21282 П
Redfield A. G. 18603
Redlich M. G. 18415
Rehnelt K. 19294
Reibnitz B. 20314 П
Reichardt M. 19665
Reichel G. 21494
Reichmuth W. 19874 П
Reichstein T. 19331
Reid C. 18845
Reilley C. N. 19497
Rein H. 20822 П
Reinhardt F. 21339
Reinholdt W. 21351
Reininger H. 21343
Reinisch L. 18666
Reiser C. O. 21136 —
Reiser R. 18947
Remeika J. P. 18631
Rémond J. 21352
Réneloux A. 18717
Renfrew E. E. 20447 П
Renkin E. M. 18971
Rescigno A. 19014
Reuther H. 21494
Rex W. A. 20208 П, 20213 П
Reynolds W. L. 18783
Rheineck A. E. 20873
Rice O. K. 18733, 18734
Richards G. N. 19334
Richardson J. B. 20100
Richardson W. L. 19388
Richmond H. H. 20381 П
Richter E. 19145
Richter F. 20075 П
Richter H. L. 19633
Rick A. W. 20879
Rideal S. E. 18916
Riedel J. G. 20068 П
Riess H. 20059 К
Riess C. 21274 П
Rigby G. R. 20056 К
Rigg T. 18843
Rinker E. H. 19213
Ritchie E. 19369
Ritland H. N. 19974
Ritson D. D. 20848 П
Ritter H. 20082, 20849 П
Robbins W. E. 19831
Robert A. 20928
Roberts E. A. H. 19390
Roberts L. D. 19677
Roberts L. R. 18563
Roberts R. 19443
Roberts R. F. 19574
Roberts T. R. 18699
Robinson J. W. 19529
Robinson R. 19366
Roedel M. J. 19190
Roehl E. J. 19945 П
Rogers R. H. 20892
Rogers R. R. 21333
Roggendorf W. 19900
Roggenkamp P. L. 18432
Rohlfs H. A. 18866 Д
Rohmer R. 18618
Rolek M. 20059 К
Rollin B. V. 18619
Rollof Y. 20539
Romain P. 19607
Romano E. 19845
Romanowski H. 19623
Romero M. 21348
Rooksby H. P. 18558
Rose A. 19706
Rose C. S. 19325, 19337
Rosenblatt E. F. 18817
Rosenblum C. 18710
Rosenbluth A. W. 19422
Rosenbluth M. N. 19422
Rosenqvist S. O. 20980 П
Rosi D. 19899
Rosnati V. 19355
Ross A. D. 19744
Ross W. L. 21444
Rossby C. G. 19038
Rostler F. 20724 П
Rostowcew W. E. 20472
Roth C. C. 19493
Roth R. S. 19995
Rother A. 21120
Rother R. J. 20997 П
Rothfus R. R. 21395
Rothrock G. M. 21019 П
Rottig W. 20288 П, 20327 П
Round J. W. 19897
Rounthwaite C. 18807
Roux J. 18617
Rowe C. B. 21474 П
Rowlinson J. S. 18590, 18862
Roy D. M. 18768
Roy R. 18768
Roy R. 19997
Rüb F. 20878
Rubin R. J. 18469
Reed F. T. 20647
Ruderman M. A. 18640
Rudoff S. 20562 П
Rudolph W. 21280 П, 21292 П
Rudy H. 19756 П, 21274 П
Rucmele T. 20643, 20646
Rumpf H. 21400
Rumpf P. 18798
Runciman W. A. 18458
Rundel W. 19177
Runge F. 20320 П
Rusiecki A. 20014
Ruska E. 19668
Russell F. P. 21263
Russell R. F. 21380 П
Rutherford E. 19745
Ruthner O. 19748 П
Rutgers A. J. 18965
Ružička G. 20908 П
Rydon H. N. 20293 П

S

Sachs G. 20885—20887
Sadron C. 19427
Saglio G. 20756
Saha J M. 21117
St. André A. F. 19364
Saint-Chamant H. 19797 П
Sakamoto M. 18602
Sakashita K. 18533
Sakiyama K. 18876
Saíes Luís A. 20083
Salmon-Legagneur F. 19110
Salvadori A. 20190
Samaniego J. A. 21441
Sams R. H. 21002 П
Samuelsson E. 21232
Sandel E. B. 18759
Sanders W. W. 19706
Sandoz S. A. 19876 П
Sandri R. M. 21218
Sano K. 20588 П
Santangelo M. 18529
Santen J. H. 18497
Santoro A. 19610
Sanyal A. 21301
Sargent H. 20294 П
Sarkar P. B. 19472
Saroyan J. R. 21386 П
Sartorelli E. 21535
Sastri M. V. C. 18816, 18921
Sastry B. V. R. 19404
Sauer G. L. 19270
Saunders J. B. 19682
Sawada T. 19755 П
Sawicki E. 19313
Sax K. J. 20579 П, 20580 П
Scaife B. K. P. 18695
Schachter R. J. 19378
Schaefer R. A. 19941 П
Schaffer R. 20497
Schantz E. J. 18501
Schauenstein E. 18502
Schaufelberger F. A. 19781 П, 19782 П
Schay G. 18932
Scheel K. 19799 П, 19802 П
Scheifele B. 21338
Scheifele B. F. H. 20859
Schein H. L. 20167 П
Schenk O. 21330
Schenk P. W. 18980
Schenkel H. 20446 П
Scheraga H. A. 19425
Scherb A. 19933 П
Schickh O. 20363 П
Schimmel A. 21303
Schinzel E. 19316 Д
Schirm E. 21275 П, 21279 П
Schlack P. 20803, 20813 П, 21028 П

Schlattner J. 20180
Schlenker F. 20795 П
Schiffner R. 20507 П
Schlitt E. C. 20087 П
Schlitt J. L. 20087 П
Schlittler E. 19363, 19364, 19366
Schmeisser M. 18994
Schmid H. 18801
Schmid H. 19367, 19368
Schmidt F. 20814 П
Schmidt G. M. J. 18570
Schmidt H. 20559 П
Schmied O. 21160
Schmillen A. 18840
Schmitt F. 20636
Schmutzler A. F. 20302 П
Schnellen C. G. T. P. 21152
Schoblik A. 19952
Schofield E. B. 18931
Schönberg F. 21224
Schönberg M. 18407
Schoof H. F. 19846
Schotte H. 19875 П
Schouls M. 20138
Schouwenaars M. 20609 П
Schreiber C. F. 21329
Schrier E. 19884
Schröter H. 20966
Schubert E. 20556
Schubert K. 18545, 18546
Schuchmann M. 20656
Schulek E. 18992
Schulte K. E. 19621
Schultis C. T. 20822 П
Schultze-Rhonhof 20538
Schulz A. 21199
Schulz H. 20307 П, 20425 П
Schulz K. 18919
Schulz R. 19455
Schulze A. 18703 Д
Schumann K. 19172
Schur M. O. 21001 П
Schurz J. 19184
Schuster G. 20960
Schwabe K. 21516 П
Schwaben R. 18961
Schwartz A. M. 21090 П
Schwed P. 18594
Schwedler G. 20925 П
Schweitzer C. E. 19190, 19191
Schweitzer O. 20700 П, 20702 П
Scoffone E. 19577
Scott N. 18867
Scott R. B. 18702
Scott T. A. 19339
Scott T. R. 19060
Seck W. 21132 П
Sederlund W. W. 20969
Seeger R. 20905 П
Seely B. K. 18976
Segal L. 20459
Sehon A. H. 18837
Seidler C. 20777 П
Seifert H. 18924
Seifert K. F. 18924
Seiler C. J. 20798 П
Sekora A. 19449
Seligman B. 18817
Seligman H. 18705
Selmiciu I. 19255
Sen B. N. 19486
Sen Gupta S. C. 19200, 19403
Sean C. L. 21520
Sennett F. E. 19995
Sen Sudhir 19961
Sentek A. 51522
Senti F. R. 19339
Sergejeva V. 20931
Serra M. 18889
Serres A. 18532
Servais P. C. 20664
Seshadri K. 19792
Seshadri T. R. 19256, 19396, 19406
Sewkor A. 19661
Seyb E. 20114
Seyhan M. 19003, 19004, 19291
Seymour R. B. 20850 П, 20856, 21353
Shah N. M. 19254
Shah R. C. 19224
Shalimoff G. V. 18979
Sharara M. M. 20077 П
Shaub B. M. 19058
Shaw B. L. 18515
Shaw C. H. 18697
Shaw C. S. 19009
Shaw G. 19341
Shay C. W. 19770 П
Sheehan J. C. 19388
Sheline R. K. 18451
Shepherd G. L. 21324
Shappard N. 18537
Sherwood P. W. 20284
Shimanouchi T. 18539
Shin''ya S. 19210
Shotton J. A. 20494
Shyluk W. P. 19146
Sicre J. E. 18494
Siedlecka J. 21236
Siegrist H. 21175
Sienknecht P. J. 20183
Siggel E. 20321 П
Signer R. 19419
Signer R. 21286 П
Signer R. J. 20785 П
Silander K. 19398
Sillito G. P. 20542 П
Silveman L. 19602
Simmons E. L. 18619
Simon A. 18446
Simons E. L. 19592
Simpson J. R. 20892
Simpson T. H. 18515
Simpson V. G. 20771 П
Singh B. 18452
Siniansky V. 20009
Sinigaglia A. 21238
Sinkinson D. V. 19494
Sircar A. K. 18863
Sisler H. H. 18804, 18989
Sisley J. P. 21079
Sissingh H. A. 19709
Sivarajan S. R. 20471
Sjöstedt U. 19619
Skarnitzl E. 20554
Skau E. L. 18541
Skellon J. H. 20875
Skrowaczewska Z. 19310
Skrzypek T. 20750
Slater J. C. 18457
Sluis C. J. 21163
Sluis K. J. H. 19866
Smets G. 19461
Smidt D. 18612
Smirnov N. A. 20058 K
Smith B. B. 19136
Smith C. F. 20838 П
Smyth C. P. 18534
Smith C. W. 20348 П
Smith E. J. 18976
Smith G. E. P. 20494
Smith G. W. 18874
Smith J. E. 21498
Smith J. M. 20399 П
Smith R. L. 20258 П
Smith-Johannsen R. 21470 П
Snegowski I. F. 19855
Snyder H. R. 19374
Snyder J. L. 19466
Snyder R. E. 19564
Sobol T. J. 20506 П
Soczewiński E. 19483
Soda T. 19697
Sogn A. W. 20380 П
Soininen A. 20671
Solanet P. 21443
Soliu E. 20929
Soloway S 19610
Solyom B. Z. 20670
Somasundaram K. M. 19551
Sommaruga M. 19167
Sommer G. 19484
Sommer L. H. 20365 П
Sommers A. H. 19288
Sönnerskog S. 19460
Sorensen H. 19063
Sorenson J. W. 21188
Šorm F. 19357
Sorof S. 19690
Sowa F. J. 19765 П
Spalenka M. 19526
Speeter M. E. 20411 П
Spelman A. F. 21215
Spence A. H. 21282 П
Spencer L. J. 19062
Spengler G. 20321 П
Sperka G. 19024 Д
Sperna Weiland J. H. 19179
Sperski B. 20179
Spicar E. 18588
Spickett R. G. W. 21194
Spieth F. 18800
Spiekermann H. 19970, 19971
Spies H. 20751
Spinks J. W. T. 18844
Sponer R. 18519
Sprecher D. 21527
Sprio V. 19272
Spruit C. J. P. 19285
Squirrell D. C. M. 19495
Srinivasan S. R. 18816
Stannett V. 19436, 19437
Stadlmann W. 18940
Staeger R. 20718 П
Stäger H. 19877
Stallmann O. 20343 П
Štambuk D. 21530
Stanciu N. 19626
Stanton B. D. 21496
Stark J. B. 21094
Starkey T. V. 21391
Stastny F. 20823 П
Staudinger H. 21004
Staudinger M. 21004
Steinberg E. P. 18444
Steinberg M. A. 19920
Steiger H. 20557 П
Steinle L. E. 20723 П
Steinschläger M. 20211 П
Stenlake J. B. 19113, 19400, 19401
Stephens H. K. 20949
Sterliug E. 18827
Sternberg H. W. 18833
Sternheimer R. M. 18475
Steacie E. W. R. 18781
Stedman D. F. 19769 П
Steeger O. 20442 П
Steven E. 21156
Stevens H. P. 20494
Stevens L. J. 18392
Stewart A. L. 18471
Stewart J. M. 19176
Stillman N. 21387 П
Stinson L. S. 21394
Stobiecki T. 19785
Stocker B. 19983
Stocker J. F. 19111
Stoddard T. 19918
Stoeckhert K. 20748
Stoffer K. G. 19563
Stokes P. J. 19407, 19408
Stoll A. 20407 П
Stone J. M. 19687
Stoneman J. P. 20990 П
Stookey K. W. 21479 П
Storch I. 19411 Д
Storrow J. A. 21403
Stötter H. 19873 П
Strain D. E. 20696 П
Strandberg M. W. P. 18521, 18522
Stratton C. H. 20325 П
Straumanis M. 18556
Straumanis M. E. 21305
Streatfield E. L. 21336
Strebel O. 18555
Stretch H. 19494
Strickland E. H. 19537
Stříž K. 19979
Strocchi P. M. 18951
Stroebel R. 20403 П
Studer F. J. 21293 П
Studer M. 21033 П
Stueber C. C. 20673
Stumpf M. L. 20876
Sturcken E. F. 18429
Suchy H. 19028 Д
Suckfull F. 20438 П
Sugai S. 18851
Sugawara K. 19040
Sugihara T. 18435
Suhrmann R. 18919
Sullivan F. E. 21060
Sumi M. 19391, 19394
Summers L. 19309
Sumpter W. C. 19315
Survanarayana C. V. 1955
Šuschitzky H. 19314
Süßenguth O. 20996 П
Sutherland L. T. 20797 П
Sutton B. W. 21458 П
Suzuki K. 19159, 1916
Suzuki M. 20398 П
Suzuki S. 18975
Suzuki T. 19659
Svarnas G. 19216
Swan J. B. 18436
Swanson R. W. 19505
Swartz C. J. 21050
Świetosławski W. 2114
Swisher R. D. 20385 П
Sworski T. J. 18842
Sydoriak S. G. 1869
Sýkora S. 19703
Szamosi G. 18417
Székely G. 18932
Szkutnik Z. 21227
Ször P. 20669
Srpikowski S. 18609
Szücs M. 20201
Szwarc M. 19437

T

Ta H. 21037 П
Tainter M. L. 20651 П
Takagi S. 19659
Takahashi K. 20401 П
Takahashi M. 20502 П
Takeishi Y. 18533
Takekawa Y. 20721 П
Takeshita M. 20824 П
Talalay A. 20688
Tamburrini V. 21148
Tamiya N. 19697
Tanaka I. 18478
Tanaka W. 20582 П
Tanner C. C. 19872 П
Tanttila W. H. 1852
Tapia Freses A. 1836
Tartler G. 21521
Taschek R. F. 18448
Täufel K. 21064
Tavernier J. 21179
Taylor D. W. 19919
Taylor H. 20865
Taylor J. H. 20875
Taylor J. S. 20661
Taylor S. D. 20687 П
Taylor W. C. 19369
Taylor W. I. 19142
Tecotzky M. 19538
Teggers H. 18952 Д
Teisinger J. 18899
Teljrotenhuis T. A. 20529 П
Tell W. 20028
Teitz H. P. 19169
Tenenbaum L. E. 20409 П
Tengerdy R. 21155
Teplitz I. 20468
Teubel J. 19287, 20320 П
Težak B. 18966
Thacker R. 18862
Thakor V. M. 19224
Theander O. 19340
Thellmann E. L. 19920
Thesing J. 19105

Thiede R. C. 21335
Thiele H. 18970
Thies H. 19332
Thilo E. 19960
Thomas 21212
Thomas A. G. 19439
Thomas B. 21187
Thomas E. 19639
Thomas L. B. 18931
Thomas L. M. 20536 П
Thomas W. 18775 Д
Thomas W. D. E. 19839
Thomas W. E. 20277 П
Thomas W. M. 20067 П
Thomason P. F. 19546
Thompson J. M. 19153
Thompson R. N. 20891, 20896
Thomson A. G. 20204
Thoresen H. L. 21466 П
Thoresen L. H. 21466 П
Thornton J. E. 20914 П
Thrift G. C. 21440
Thuan Le Thi 19248
Thurn H. 19446
Tice L. F. 20548
Tieman C. H. 19143
Tierney H. J. 20719 П
Timell T. E. 19466
Timmons C. J. 19651
Tinkham M. 18521, 18522
Tinsley S. W. 19279
Tiquet J. 19162
Tischer W. 19569
Titeica S. 18802
TobolskyA.V.18968,19453
Toland W. G. 19759 П
Tollernaar F. D. 21239
Tomita M. 20572 П
Tommasini A. 19249
Tooley F. V. 19961
Topper L. 21413
Torke E. 21030 П
Torraca G. 21111
Torricelli A. 20166 П
Totzek F. 20216 П
Tourliére S. 19702
Townend R. V. 19766 П
Trautmann B. 21368
Trave R. 19383
Traynard P. 20928
Traseder R. S. 21315
Treue R. C. 20711 П
Trew V. C. G. 18377
Triebel F. 19746
Trobeck K. G. 20993 П
Trout H. Q. 19766 П
Troy D. J. 19601
Truttwin H. 21229
Tsai Lin 19282
Tschetschetkin A. W. 21456 К
Tschop H. E. 19939 П
Tsuboi M. 18539
Tsuda Y. 18539
Tsujimura A. 18525
Tsunoda Y. 21037 П
Tucker B. M. 19522
Tufts B. J. 18974
Tulagin V. 20629 П
Tullar L. F. 20598 П
Tulloch A. P. 19393
Tundermann W. O. 21089 П
Tuomi D. 18749
Turekian K. 19069
Turnbull A. G. 19745
Turner D. L. 20473
Turner E. E. 18377
Turner G. M. 21396
Turnowska W. 18880
Turunen L. 20745
Tuschhoff J. V. 20545
Tyler P. M. 19787
Tyler W. W. 18624
Tyree S. 19710

U

Ubbelohde A. R. 18701
Ueda T. 20401 П
Uhl F. 20037
Uhle F. C. 19359
Uhler U. 18495
Ulbrich R. 18509
Ullsperger R. 20589 П
Uloth R. H. 19309
Ulrich E. A. 20113
Umberger E. J. 19622
Umberger J. Q. 20606 П
Umhoefer R. R. 20404 П
Umstätter H. 18961
Underhay G. F. 20962
Underwood N. 19505
Unger S. 18835 Д
Unoki M. 19379
Upton J. 21346
Urey H. C. 21287 П
Urion E. 21154
Urone P. F. 19545

V

Vagi H. 20918 П
Váhala J. 19703
Vaidya B. K. 18839
Valenciano O. A. 21217
Van Beckam W. G. 20985 П
Vand V. 18477
Vandenberg E. J. 20373 П
Vandenburgh C. D. 21048 П
Van der Leun C. 18428
Vanderwerf C. A. 19134
Van Dormael A. 20604
Van Oosterhout H. A. 19934 П
Van Perry M. 21511 П
Van Staalduinen L.C.A. 20924 П
Vareille L. 19013
Varga J. 20229
Varshni Y. P. 20223
Vassiliadis K. 18569
Vaughan C. W. 19328
Vaughan J. R. 20326 П
Vauthier R. 19638
Vavreinová D. 19588
Vavruch I. 18946
Veber M. A. 20058 К
Večeřa Z. 19528, 19675
Veibel S. 19629 К
Velasco R. 18462, 18463
Velde H. 20291 П
Velluz L. 19381
Vender M. 19513
Venkateswarlu K. S. 19006
Vercellone A. 19383
Verma S. M. 19234
Vermulen M. 20558 П
Vermeulen T. 21404
Verständig H. 20073 П
Veselý Z. 20546
Vickers R. A. 21266
Vincent D. B. 21478 П
Vincent-Genod J. 21360
Vinogradov S. N. 18770
Vioque E. 21059
Viout (Paule Lesfauries) A. 18798
Visky T. 19701
Viswanathan T. S. 18921
Vitagliano M. 21077
Vitry-Raymond J. 19121
Vittorelli Palma M. B. 18529
Vlček A. A. 18486
Vlček V. 20546
Vlk H. 19932 П
Vobora J. 19541
Vogel E. 19186
Vogel R. 21064
Vogt A. 20757
Volger J. 19994
Volke J. 18901
Volková V. 18901
Vollmer W. 19804 П
Volovick G. 18914
Vorres K. 18566
Vouk V. B. 18891
Vuille R. 18852
Vulterin J. 19584

W

Wachter A. 21387 П
Wade W. W. 19773 П
Waelbroeck F. 18684
Wagener J. C. S. 18723
Waggaman W. H. 19787
Wagner H. 20821 П, 20307 П
Wagner P. 18806
Wainer E. 19920
Waisgluss F. 21066
Waite V. H. 19940 П
Waite W. G. 21369
Waksmundzki A. 19483, 19623
Walczak Z. 21219
Waldman M. H. 19693
Waldschmidt E. 18727
Walker H. G. 21094
Walker J. F. 19374
Wallace W. E. 20424 П
Walling C. 19454
Wallingford V.H. 20328 П
Wallon J. 21354
Walsh A. 19501
Walsh A. D. 18479, 18480
Walshaw C. D. 19041
Walter A. T. 21032 П
Walz H. 18543 Д
Wang Y. W. 21305
Ward J. B. 21194
Ward W. C. 20600 П
Ward W. H. 21081
Wareing R. J. 20840 П
Wariyar N. S. 19198
Warren F. L. 18378
Warren G. G. 19605
Waser J. 18563
Wasilewski L. 18758
Watanabe K. 19720 П
Watson K. M. 18449
Watson R. H. 18988
Watson W. F. 19448
Wawersich E. 19416 Д
Weatherburn A. S. 19835
Webb A. A. 19246
Webb J. W. 20549
Weber A. H. 18429
Weber G. 20987 П
Weber O. A. 18890, 18891
Webster T. J. 20089 П
Weedman J. A. 20287 П
Wegener W. 20683
Weidinger A. 19424
Weigele R. 20439 П
Weil W. M. 19948 П
Weiler H. 19585
Wein J. 19385
Weinberg E. L. 20357 П
Weinstock S. E. 18973
Weir A. 18808
Weiss A. G. 21398
Weiss G. 18990
Weiss H. 18996
Weiss J. 18843
Weiss J. M. 21475 П
Weiss J. O. 19214
Weiss L. 21471 П
Weissberger A. 20616 П, 20625 П
Weist M. 19029 Д
Weith A. 21242 П
Weldes F. 19757 П
Wells S. W. 20102
Weltner W. 18511
Welton T. A. 18446
Wender I. 18833
Wenderoth H. 20806 П
Weng C. C. 18556
Wenger F. 20805 П
Werder F. 20566 П
Werner R. 19874 П
Wernicke H. 20004
Wernlund C. J. 19935 П, 19946 П
Wert C. 19671
West H. J. 20329 П
Westbrook L. R. 19945 П
Westerman H. R. 18468 Д
Westermann W. 20853 П
Westermark H. 18510
Westhead E. W. 18796
Westheimer F. H. 19137
Westlake D. 19580
Wetherbee R. T. 21215
Wetherill G. W. 18445
Wetter F. 20301 П
Wetterholm G.A. 19779 П
Wetteroth W. A. 21433
Weygand F. 19145
Weyl W. A. 18739
Weymouth F. J. 19459
Wheeler E. L. 19192
Wheeler T. E. 19007
Wheeler T. S. 19402
Whinery J. S. 21204
Whipple G. H. 19730 П
White E. V. 19405
White G. K. 18629
White I. M. 19225
White J. C. 19509
White T. R. 19445
Whitehouse A. M. 21449
Whiting F. B. 19642
Whiting M. C. 19153, 19232
Whitnack G. C. 18897
Whitner T. C. 20537 П
Whitney J. E. S. 20799 П
Whittingham G. 21312
Wiberg K. B. 19115
Wichert F. 21088 П
Widmann A. 19320 Д
Wieland P. 20362 П
Wiemann J. 19162, 19248
Wiesemann W. 20697 П
Wiester H. J. 21344
Wilder G. R. 19261
Wiley R. H. 19293
Wilhite R. N. 19005
Wilke C. R. 18687
Wilkie A. G. 21340
Wilkins N. 18573
Wilkinson D. H. 18426
Wilkinson G. 18491
Wilkinson J. R. 18451
Wilkinson R. G. 18432
Willenz J. 19230
Willersinn H. 18792
Willi A. V. 19111
Williams A. E. 20118
Williams A. F. 20194
Williams F. E. 18614
Williams G. M. 21404
Williams K. H. 20719 П
Williams W. D. 19400, 19401
Williams W. W. 20424 П
Willimann L. 21033 П
Wilson E. M. 20239
Wilson J. W. 20142
Wilson W. K. 20787 П
Wimmer J. 20318 П
Wineman R. J. 20308 П
Wingo W. I. 19696
Winkler C. A. 18778—18780
Winternitz F. 19296
Wintergerst E. 20170 П
Wirz K. 20533 П
Wittcoff H. 20282 П
Witte L. D. 21325
Wittenberger W. 21448
Wittgenstein F. 20096
Wittig G. 19139
Wodey P. 19226
Woelk H. 19032 Д
Wohnsiedler H.P. 20801 П
Wolf K. L. 18955
Wolf R. F. 20673
Wolf R. J. 20786 П
Wolfrom M. L. 19108
Wolinsky J. 19196
Wolken 19042
Wołk-Laniewska H. 21322
Wondratschek H. 18549
Wood C. 20449 П
Wood H. W. 19022

Woodbury D. T. 18710
Woodbury H. H. 18624
Woodgate G. K. 18467
Woodroffe D. 21264
Woodruff D. 20794
Woods S. B. 18636
Woolf C. 20303 П
Wotiz J. H. 19102, 19171
Worschek G. 19973
Wright G. F. 19286
Wright J. R. 19055
Wright N. 19653
Wright R. O. 20262 П
Wright R. W. 18623
Wrist P. E. 20963
Wuellner J. A. 19262
Wünschmann G. 20996 П
Wurm G. 21281 П
Wurziger J. 21171
Wustrow W. 20243
Wyllie M. R. J. 21401

X

Xander P. A. 21134 П

Y

Yada N. 20264 П
Yaeger L. L. 20992 П
Yakel H L. 18567
Yamaguchi T. 19800 П
Yamasaki K. 19355
Yaney D. 18989
Yang H. Y. 21178
Yekutieli G. 18454 К
Yellott J. I. 21399, 21459 П
Yoneyama Y. 19686
Yoshikawa S. 20845 П
Yoshino T. 20603
Yoshino Y. 19697
Yost D. M. 19633
Young D. W. 20322 П
Young J. 19710
Young J. H. 19761 П
Yu Yung-Fang 18920

Z

Zahn H. 21013
Zahradník R. 18898
Zakopal J. 19811
Zani V. 20868
Zebroski E. L. 21467 П
Zeiss H. H. 19135
Zenftman H. 20815 П
Zentmyer G. A. 19864
Zentner H. 21203
Zeppernik F. 19322 Д
Zerban F. W. 21103
Zerbe C. 20266 П, 20700 П, 20702 П
Zerweck W. 20822 П
Zettlemoyer A. C. 18920
Ziegler E. 19399
Ziegler K. 19302—19304, 19308
Ziemba J. V. 21176
Zienty F. B. 20347 П
Zijp J. W. H. 20675
Zilliken F. 19325, 19337
Zimmerman C. L. 20483
Zimmermann F. J. 20177 П
Zimmermann H. 19319 П
Zimmermann W. 19603
Zinsser F. 18776 Д
Zoche G. 19307
Zook M. O. 20499
Zosel K. 19302, 19303
Zuman P. 18899, 18900
Zumanová R. 18899, 18900
Zyka J. 19584, 19611

უბულავა შ. 19066 ნაკაიძე ი. 19795 მოსეშვილი ო. 19066

三倉二郎 18672
中村健吾 21302
中島稔 19850, 19851, 19852
久松敬弘 21345
乘松惣一郎 20737
乙竹直 21392
井上壽雄 18568
井本稔 18385
佐々木申二 18385
佐々木熊三 19572
佐藤禮次 18812
佐藤武彦 19470
佐藤裕二 18905
佐藤敬夫 19700
前澤昌武 21430
勝木新次 21532
千早正 18557
叶昭親 21005
古賀孝輔 21533
吉川貞治 19470
吉田茂 19104
吉谷一次 20741
和田正美 18962
和田次郎 21302
堀省一朗 21528
大山正 18958
大島幹義 19736
大塚陸郎 21310
大橋茂 19083
大橋謙藏 20249
天谷和夫 19435
奥村愼夫 19470
守永健一 19054
安東洛夫斯卡婭 Р. Я. 18384
宮澤辰雄 18513
小田良平 18385
小澤昭彌 19572
小坂勇次郎 19881
小谷敏光 20738
小泉正夫 18385
尾崎幸三郎 19834
山本準之助 19959
山本弘 18812
山崎潤三 19327
山崎輝男 19822, 19823
岡本剛 21298
岡本晶 19828
岡崎光雄 19239
峯川啓 20427
川久保正一郎 19965
平野仁士 18962
平塚豐 19881
張西林 21269
須再修 20486
後澤憲志 20742
鹽伊富長 18918
托馬曉夫 Н. Д. 21332
新谷誠之 19210
施果列夫 П. В. 21332
曹炳正 20045
有川寛 18391
木本正七郎 18512
木村宏 19851
木村健二郎 19054
本田雅健 19175
本間寅二郎 18962
杜濟民 20042
松川哲哉 21012
松田種光 20743
松南元一 20736
松原弘道 19824, 19825, 19826, 19827
林茂助 19239
柳正光 19965
柴田ヒサ 19054
森川安吉 20740
森太郎 21146
森田桂 19356
森芳郎 21392
植田龍太郎 18385
樋口喜惣次 20735
櫻井浩 20733
木町邦彦 19175
水越敏太郎 21397
河合貞吉 19054
津田榮 18391
津田覺 18905
浜田昌之 19828, 19829, 19830
深海浩 19850, 19851, 19852
渡邊和夫 21146
渡邊政明 19239
狄歐季諾夫 Г. Г. 19082
田島榮 19881
田原盛司 18905
甲元康雄 21005
矢上一夫 21005
石井與一 19881
石井敏夫 19822, 19823
石倉秀次 19834
秋山高 21533
織田三郎 18575
臼井進之助 18958
若野精二 20733
萩原彦一 19356
藤井雄二郎 18912
藤代亮一 19435
藤坂高昭 19700
西川正元 19356
西田健三 20427
西村太郎 20734
譚延亭 20486
酒井健 19012
野口順藏 19389
鈴木常弘 29739
鈴木務 19829
長島弘三 19054
都築洋次郎 19327
飯高一郎 21310
香取由義 19379
高其進 21269
高梨湛 21526
鵜木諄 19104, 19379
黒野吾市 19012
모익회 20867

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Air Reduction Co., Inc. 20087
Akt Ges. Kühnle, Kopp and Kausch. 20170
Akt. Ges. vormals B. Siegfried, Zofingen. 20397
Aktibolaget B. A. Hjorth and Co. 21457
Aktiebolaget Elektrolux 21472
Aktiebolaget Rosenblads Patenter 20984
Aktiebolaget Separator 21285
Alexander Wacker Ges. für elektrochemische Industrie G. m. b. H. 20304
Alfred William Newbery 20211
Algemeene Kunstvezel Maatschappij N. V. 20064
Algemeene Kunstzijde Unie N. V. 21032, 21086
Allgemeine Elektricitäts-Ges. 20851
Allied Chemical and Dye Corp. 19766, 20339, 20342, 20380, 20797
America, Aluminum Co. 20910
American Chemical Paint Co. 20816
American Cyanamid Co. 19763,

20067, 20277, 20302, 20326, 20329, 20341, 20393, 20399, 20419, 20422, 20443, 20579, 20580, 20594, 20790, 20801, 20848, 21044
American Home Products Corp. 20561
American-La France Foamite Corp. 21380
American Marine Paint Co. 21386
American Viscose Corp. 21048
Anglo-Iranian Oil Co., Ltd 20263, 20265
Armour and Co. 21282, 21283
Asahi Chemical Industries Co. 20772, 21037
A/S Norduco 19750
Atlas Mineral Products Co. 20850
Atlas Powder Co. 20169, 20839
Babcock and Wilcox Co. 20429
Badische Anilin und Soda Fabrik Akt. Ges. 19753, 19754, 19764, 20271, 20300, 20314, 20331, 20363, 20510, 20513, 20518, 20524, 20528, 20823, 21844, 21084,
Bamag-Meguin Akt. Ges. 19926, 19927
Beecham Research Labs., Ltd 20351
Berger and Sons, Ltd 20902
Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik Ges. 19758, 20217
Bituminous Coal Research, Inc. 21459
Bobingen Akt. Ges. für Textil Faser 20807, 21028
Boggs H. D. Co., Ltd 20841
Böhme Fettchemie G. m. b. H. 21278
Borden Co. 21250
Bozel-Maletra, Soc. Industrielle de Produits Chimiques 20522
Bradford Dyers Association Ltd 20532
Brake Shoe Co. 19776
Braunschweigische Maschinenbauanstalt Akt. Ges. 21129
British Celanese Ltd 20716, 21015, 21016, 21018
British Nylon Spinners, Ltd 21053
British Oxygen Co., Ltd 20089, 20305
British Resin Products, Ltd 20799
British Thomson-Houston Co., Ltd 21512
Brown and Root Inc. 20995
Buffalo Electro-Chemical Co.. Inc. 20404
Bureau of Industrial Technics 20571
Byk-Gulden-Lomberg Chemische Fabrik Ges. 20596
Byk-Gulden Lomberg, Chemische Fabrik G. m. b. H. 20589
California Research Corp. 19759, 20376, 20810
Camille Dreyfus 20346, 20818, 20989
Canadian Kodak Co., Ltd 20615, 20626
Casella Farbwerke Mainkur Akt. Ges. 20444, 20454, 20822
Catalin, Ltd 20909
Centre national de la Recherche Scientifique 20978
Chabal and Cie., C. 21518
Chemical Construction Corp. 19781, 19782
Chemstrand Corp. 20323, 20763, 20780
Chemische Fabriek L. van der Grinten N. V. 20621
Chemische Fabrik Theodor Rotta 20521
Chemische Verwertungsgesellschaft 20296
Chemische Verwertungsges. Oberhausen m. b. H. 20297
Chemische Werke Albert 20792, 20795, 20908
Chemische Werke Hüls G. m. b. H. 20290, 20301, 20793, 20826
Chicopee Manufacturing Corp. 20504
Chimiotechnic Union Chimique du Nord et Du Rhone 20386
Chiyoda Chemical Industries and Building Co. 20402
Chloralkali-Elektrolysenzelle 19924
Ciba Akt. Ges. 20435, 20436, 20445, 20515, 20516, 20574, 20829
Ciba Pharmaceutical Products Inc. 20362
Cie Francaise du Mono-Service 21003
Cie Fse des Matières Colorantes 20456
C. Lorenz Akt. Ges. 19923
Cluett, Peabody and Co., Inc. 20523
Coca-Cola Co. 21247
Colgate-Palmoliva Co. 21089
Commercial Solvents Corp. 21090
Commonwealth Engineering Co. 20689, 21040, 21295
Comptoir des Phosphates de l'Afrique du Nord. 19797
Connecticut Hard. Rubber Cny 20506
Consolidated Mining and Smelting Co of Canada, Ltd 20423
Continental Gummi-Werke Akt. Ges. 20712
Continentale Parker 21382, 21383
Courtaulds, Ltd 20990
Dai Nippon Drug Manufg. Co. 20401
Dai Nissei Chemical Industries Co. 20824
Dawey and Almy Chemical Co. 20701
Dayton Rubber Co. 20710, 20711
Deinert and Co. Spezialbetriebe für Galvanotechnik 19942
Deutsche Bergin Akt. Ges. 21130
Deutsche Edelstahlwerke Akt. Ges. 21050
Deutsche Gold und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler 20307, 20336, 20374, 20425, 20821, 20828
Deutsche Hydrierwerke Akt. Ges. 20414
Deutsche Shell Akt-Ges. 20266, 20700, 20702
Directie van de Staatsmijnen in Limburg 20367
Distillers Co., Ltd 20303, 20309, 20338, 20356
Diwag Chemische Fabriken Ges. 20597
Dominion Rubber Co., Ltd 20771
Dorr Co. 20080, 21480
Dow Chemical Co. 20174, 20392 20519, 20768, 20791
Dow Corning Corp. 20355, 20698, 20812, 21277
Dow Corning Silicones Ltd 20527
Dr C. Otto and Co. 21469
Dr. Hesse and Cie, Spezialfabrik für Galvanotechnik 19938
Dufay-Chromex Ltd 20630
Dunlop Rubber Cny. Ltd 20692, 20774
Du Pont de Nemours E.I. and Co. 19761, 19770, 19935, 19946, 20313, 20343, 20352, 20421, 20606, 20614, 20696, 20837, 21019, 21042, 21046
Durand and Huguenin Akt. Ges. 20446
Eastman Kodak Co. 20612, 20625, 20781, 20838, 21038
Ecusta Paper Corp. 21001
Electro Metal Hardening Co. 19944
Elektrischer Wickelkondensator 20853
Emanuel Merck offene Handelsgesellschaft 20566
Ensa G. m. b. H. 20649
Erko Process Co., Inc. 20820
Esso Research and Engineering Co. 20280, 20322
Etat Francais 20330
Ethyl Corp. 20358, 20360
Ets Pennel et Flipo 20713
Ets. Phillips and Pain 21536
Fa Clemens Lederer 20599
Farbenfabriken Bayer 19873, 19929, 20332, 20353, 20379, 20396, 20400, 20403, 20408, 20434, 20438, 20440, 20535, 20559, 20568, 20693, 20697, 20769, 20784, 20804, 20814 20916, 20917, 21055, 21087
Farbwerke Hoechst, Vormals Meister Lucius and Brüning 20335, 20361, 20394, 20432, 20433, 20439, 20452, 20508, 20592, 20835
Firestone Tire and Rubber Co. 20707
Firma Emil Bertalanffy, chemisch-pharmazeutische Fabrik 20591
Foster Wheeler Ltd 20164
Furukawa Electro-Industries Co. 19720
Gas Machinery Co. 21479
Gaylord Container Corp. 20997
G. D. Searle and Co. 20383
Gebr Sulzer Akt. Ges. 20178
Geigy J. R. Akt. Ges. 20437, 20441, 20509, 20560
General Aniline and film Co., Corp. 20324, 20325, 20424, 20447, 20455, 20613, 20629
General Electric Co., Ltd 19717, 21288, 21293, 21294, 21470, 21476
General Mills, Inc. 20282
Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. 20209, 20210, 20777
Ges. Fuer Linde's Eismaschinen Akt. Ges. 20085
Gevaert Photo-Producten N. V. 20608, 20609, 20627
Gewerkschaft Victor 19804
Gilbert and Barker: Manufacturing Co. 21461
Goodrich B. F. Co. 20695, 20786, 20788
Grand Duchess Steaks, Inc. 21249
Gulf Research and Development Co. 20079, 20283
Harpener Bergbau Akt. Ges. 20218
Hartford National Bank and Trust Co. 21289
Heberlein and Co. Akt. Ges. 21043
Hefe-Patent G. m. b. H. 20981
Heinrich Koppers G. m. b. H. 19729, 20216
Hellefors Bruks Aktiebolag 20986
Henkel and Cie. G. m. b. H. 19757, 20817
Hercules Powder Co. 20372, 20373
Hoffmann-La Roche Inc. 20557, 20569
Holoplast Ltd 20836
Houdry Process Corp. 21485
Ilford Ltd 20417, 20451, 20453, 20607, 20628
Imhausen and Co. G. m. b. H. 20306, 20378
Imperial Chemical Industries, Ltd 19775, 19777, 19805, 19872, 19947, 20088, 20333,

20449, 20542, 20623, 20764, 20794, 20815, 20840, 20991, 21026, 21285
Imperial Chemical Industries of Aust and N. Z. Ltd 20369, 20384
Industrial Rayon Corp. 21021, 21035, 21049
Industriebedarf G. m. b. H. 21460
Infilco Inc. 21486
Interchemical Corp. 20514, 20915
International General Electric. Co., Inc. 21291
International Latex Processes Ltd 20687
International Minerals and Chemical Corp. 19751
International Nickel Co. 19939
Joh. A. Benckiser G. m. b. H. 19756, 21274
John J. McCabe, Jr, and Hans S. Mannheimer, Joint Venturers 20405
John R. Evans and Co. 21276
Johns-Manville Corp. 20063
Kali-Chemie Akt. Ges. 19799, 19802
Kanegabuchi Textile Co. 21041
Karl Rathgeber, Fabrik Orthopädischer Fußmittel 20714
Kassel und Klöckner-Humboldt-Deutz Akt. Ges. 19752
Kawecki Chemical Co. 19772
Keever Starch Co. 20536
Kellogg M. W. Co. 20770, 21481
Kitasato Research Institute Inc. 20588
Klöckner-Humboldt-Deutz Akt. Ges. 19767
Kodak Ltd 20610, 20616, 20622
Koninklijke Industrieele Maatschappij voorheen Nowry and van der Lande N. V. 19871
Koppers Co., Inc. 20846
Kraft Walker Cheese Co. Proprietary, Ltd 21468
Krebs and Cie 19801
Kroy Unshrinkable Wools, Ltd 20526
Kurt Herberts and Co. Vorm. Otto Louis Herberts 20796
La Bakélite 20830
Lab. für Adsorptionstechnik G. m. b. H. 20261
L' Air Liquide, Soc. Anon. pour L'Etude et L'Exploitation des Procédés Georges Claude 20086
Lankro Chemicals Ltd 20511
Lepetit S. p. A. 20418
Lewis Berger and Sons Ltd 20783
Lilly and Co., E. 20595
Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt. Ges. 20842, 20843
Løvens kemiske Fabrik ved A. Kongsted 20585
L. von Roll Akt. Ges. 19925
Maatschappij voor Kelenbewerking Stamicarbon N. V. 20214
McGean Chemical Co. 19940
Mallinckrodt Chemical Works 20328
Manufactures de Produits Chimiques du Nord Etablissements Kuhlmann 21036
Martin Kröger, und Harpener Bergbau Akt. Ges. 20359
Mathieson Chemical Corp. 19730, 19737, 19760, 20366, 20370
Mead Corp. 20999
Merck and Co. Inc. 20583
Merkantila Ingeniörsbyrån Pehr Husberg Aktiebolag 20167
Metal and Thermit Corp. 20357
Metallges Akt. Ges. 20375, 20702, 20724, 21463
Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd 21510
Minnesota Mining and Manufacturing Co. 20719, 20722
Mitsubishi Chemical Industries Co. 19734, 20259
Monsanto Chimecal Co. 18978, 20308, 20347, 20364, 20385, 20406, 20410, 20703, 20773, 20825, 20921, 21020, 21537
Montclair Research Corp. 20831
Naphtel Chemie Offenbach 20512, 21029
Nash-Kelvinator Corp. 20992
National Research Council 19769
National Research Development Corp. 19721, 20070, 20267, 20293 21484
National Tank Co. 21484
Nederlandse Organisatie Voor Toegepast-Natuurwe tenschappelijk Onderzoek Ten Behoeve van Nijverheid, Handel en Verkeer, 20808
Nepera Chemical Co. 20409
Nippon Chemical Drug Co. 20582
Nippon Kayakue Co., Ltd 20584
Nippon Mining Co. 20264
Nippon Synthetic Chemical Industries Co. 20776
Nitroglycerin A. B. 19779
Noguchi Research Institute, Inc. 21054
Norks Hydro-Elektrisk Kveelstofaktieselskab 19738
North American Rayon Corp. 21034
North British Rayon, Ltd 21047
Norwich Pharmacal Co. 20428, 20600
Novo Terapentisk Laboratorium A/S 20581
N. V. algemeene norit Maatschappij 21131
N. V. Centrale Suiker Maatschappij och L. J. Kantebeen 20173
N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij 20268, 20292, 20368, 20430, 20761, 20762, 20903, 20907
N. V. Metallic Industry 19934
N. V. Ondersoekingsinstituut Research 20505, 20988, 21051, 21052,
N. V. Organon 20577 II
N. V. Philips Gloeilampenfabrieken 20617, 20833, 21290
N. V. Unilever 21085
Office National Industriel de l'Azote 19807
Oriental Rayon Co. 20365
Osnabrücker Kupfer und Drahtwerk 21384, 21385
Osterreichische Stickstafwerke Akt. Ges. 20371
Owens Corning Fiberglas Corp. 20062, 20066, 20998
Ozalid Co. Ltd 20620
Parke, Davis and Co. 20427, 20563, 20598
Parkerizing-Bonderizing Rustproofing Pty. Ltd 21381
Patent and Licensing Corp. 20685
«Pechiney» Cie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques 19949
Pennsylvania Salt Manufacturing Co. 19937
Perfogit S. p. A. 21027
Permutit Co., Ltd 20175, 20176, 20847
Philadelphia Quartz Co. 21002
Phillips Petroleum Co. 20287, 20311, 20349, 21482, 21511
Phrix-Werke Akt. Ges. 21030, 21031
Pirelli-Sapsa (Società per Azioni.) 20690
Pittsburgh Steel Co. 19945
Polaroid Corp. 20618, 20619
Polyplast Ges. Fuer Kautschukchemie 20904
Poor and Co. 19936, 20334
Radio Corp. of America. 20061
Raguner and Co. Akt. Ges. 20530
Regie Nationale des Usines Renault. 19928
Reinhard Staeger (Inh.) 20832
Research Products Corporation, Madison Wisconsin 21474
Rheinische Schmirgel-Werke Beuel-Bonn G. m. b. H. 20925
Rheinpreussen Akt. Ges. für Bergbau und Chemie 19768, 20289
Roche Products, Ltd 20412, 20413, 20593
Rohm and Haas Co. 20779, 20802, 20809
Roos, Ltd 19719
Ruhrchemie Akt. Ges. 20724, 20288, 20291, 20315, 20317, 20327
Ruhrchemie Akt. Ges. and Lurgi Ges. für Warmetechnik m. b. H. 20299
Rutgerswerke Akt. Ges. 20207
Salac V. et Ceskeslovenske Pivovary, Lihovary a Konservarny 21182
«Sanabo» Fabrik chemischer und Pharmazeutischer produkte Dr. Karl und Maria Stosius 20565
Sandoz Akt. Ges. 20407, 20448
Sätt att förbränna sulfatavfallslutar 20993
Schemische Werke Albert 19808
Schering Akt. Ges. 20573
Scientific Research Institute, Ltd 20586
Sharp and Dohme, Inc. 20570
Shawinigan Chemicals Ltd 19931, 20310
Shawinigan Resins Corp. 20787
Sheetwood Products Co. 20983
Shell Development Co. 20273, 20312, 20348, 21387
«Shell» Refinery and Marketing Co., Ltd 20276
Sherwin-Williams Co. 20450, 20914
Shionogi Drug Manufg. Co. 20572
Showa Electric Cable and Switch Co. 20705
Siemens Schuckertwerke Akt. Ges. 20819, 20849
Signal Oil and Gas. Company 21473
Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St-Gobain, Chauny et Cirey 19796, 20773
Soc. An. des Pneumatiques Dunlop 20692
Soc. Anon. Les Usines de Melle 20976, 21181
Soc. An. Potasse et Engrais Chimiques 19806
Soc. Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly S. A. 20295, 20305
Soc. de la Viscose Suisse 21033
Soc. d'Electro-Chimie, d'Electrométallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine 19778, 19798, 20503
Soc. des Usines Chimiques Rhône Poulenc 20354, 20374, 20811
Soc. d'Etudes Chimiques pour l'industrie et l'agriculture 19749
Soc. Industrielle des Derivés de l'Acetylene 20337
Soc. Meridional de Concentration 21248
Socony-Vacuum Oil Co., Inc. 20258, 20279, 20281, 20789
Soc. Rhodiaceta 21017, 21022
Stadlauer Malzfabrik Akt. Ges. 21242
Stamicarbon N. V., Heerlen 21464
Standard Oil Development Co. 19732, 19733, 20208, 20213, 20255, 20260, 20262, 20269, 20275, 20298, 20767, 20922

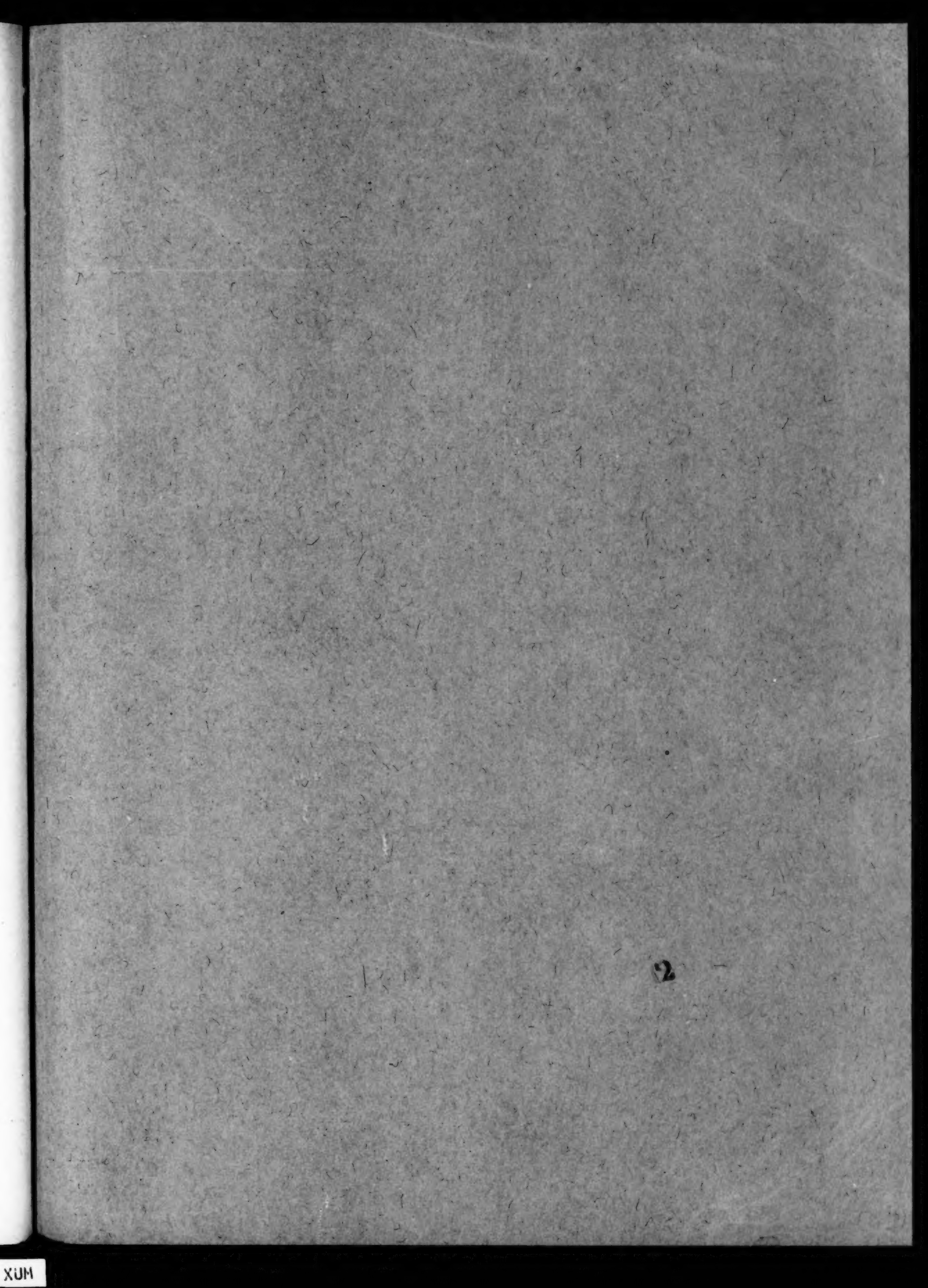
Standard Telephones and Cables Pty. Ltd 20765
State of Orogon, acting by and through the Oregon State Board of Forestry 20977
Steatite Research Corp. 20071, 20072
Stein, Hall and Co., Inc. 20517
Steinkohlenbergwerk Rheinpreussen 20270
Sterling Drug, Inc. 20651, 20177
Suddeutsche Kalkstickstoff Werke Akt. Ges. 20426, 20800
Sumitomo Chemical Industries Co. 20350, 20918
Sun Chemical Corp. 20626, 20927
Sun Oil Co. 20278
Svenska Jastfabriks Aktiebolaget 20980
Svenska Skifferolje A. B. 20215
Takeda Pharmaceutical Industries Co. 19755
Telegraph Construction and Maintenance Co., Ltd 20852
Titan Co., Inc., 19771, 20912, 20913
Tornescher Hefe-G. m. b. H. 20979
Travaux Industriels Paul Guill and Co. Soc. a R. L. 19780
Troponwerke Dinklage and Co. 20564
Union Carbide and Carbon Corp. 20798, 21023
United States Rubber Co. 20294, 20381, 20382, 20686, 20699, 20717, 20723, 21000
Unitubo Soc. An. 20855
Universal Oil Products Co. 20257, 20272, 20387
Upsohn Co. 20411, 20576, 20578
USA Secretary of Agriculture 21284
USA, UnitedStates Atomic Energy Commission 21287, 21379, 21467
Van den Docl and Fray C. V. 20920
VEB. Deutsches Hidrierwerk Rodleben 21279
VEB Electrochemisches Kombinat Bitterfeld 20078
VEB Farbenfabrik Wolfen 20345, 20803, 20805, 21280
VEB Schering Adlershof 20306
Veitscher Magnesitwerke Akt. Ges. 20075
Vereinigte Glanzstoff Fabriken Akt. Ges. 20321
Verkaufsvereinigung für Teererzeugnisse Akt. Ges. 20212
Vinget, Ltd 21517
Visking Corp. 20785
Vorwerk and Sohn 20709
Wacker-Chemie G. m. b. H. 20318, 20923
Wander A. Akt. Ges. 20395
Wiess John M. and Co. 21475
Wellcome Foundation Ltd 20567
Weyerhaeuser Timber Co. 20985
Wingfoot Corp. 20344, 20694, 20704, 21519
Wintershall Akt. Ges. 19752
Winthrop Chemical Co. 20389
Winthrop-Stearns Inc. 20390, 20391
Wise Potato Chip Co. 21134
Wurm Lederfabrik, G. 21281
Zakłady Przemysłu Wegla Brunatnego 21083
Zellstoffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof und Bakelita Gesellschaft m. b. H. 20996
Zschimmer and Schwarz vormals Chemnitz 20507

Технический редактор *Л. М. Хелемская*

Подписано к печати 27/IV 1956 г. Формат бумаги 84×108 1/16 Бум л. 15 7/8 Печ. л. 52,07
Уч.-изд. л. 89,3 Тираж 4800. Зак. 86 Т-02691

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

XUM


2

Цена 22 руб. 50 коп.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА

на ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР

на 2-е полугодие 1956 года

НАЗВАНИЕ ЖУРНАЛОВ	Количество номеров в полугодие	Полугодовая подписная цена
Автоматика и телемеханика	6	54
Акустический журнал	2	18
Астрономический журнал	3	45
Биофизика	4	36
Биохимия	3	45
Ботанический журнал	6	90
Вестник Академии наук СССР	6	48
Вестник древней истории	2	48
Вопросы языкознания	3	36
Геохимия	4	36
Доклады Академии наук СССР (без папок)	18	180
Доклады Академии наук СССР (с 3 папками коленкоровыми с тиснением)	18	192
Журнал аналитической химии	3	36
Журнал высшей нервной деятельности им. И. П. Павлова	3	45
Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии	3	22.50
Журнал неорганической химии	6	135
Журнал общей биологии	3	22.50
Журнал общей химии	6	135
Журнал прикладной химии	6	90
Журнал технической физики	6	112.50
Журнал физической химии	6	135
Журнал экспериментальной и теоретической физики	6	108
Записки Всесоюзного минералогического общества	2	24
Зоологический журнал	6	90
Известия Всесоюзного географического общества	3	27
Исторический архив	3	45
Коллоидный журнал	3	36
Кристаллография	3	36
Математический сборник	6	72
Микробиология	3	36
Оптика и спектроскопия	6	72
Почвоведение	6	72
Приборы и техника эксперимента	3	36
Прикладная математика и механика	3	36

НАЗВАНИЕ ЖУРНАЛОВ	Количество номеров в полугодие	Полугодовая подписная цена
Природа	6	42
Радиотехника и электроника	6	72
Советская этнография	2	36
Советское востоковедение	3	36
Советское государство и право	4	60
Теория вероятностей и ее применение	2	22.50
Успехи современной биологии	3	24
Успехи химии	6	48
Физика металлов и металловедение	3	45
Физиологический журнал СССР им. И. М. Сеченова	6	54
Физиология растений	3	27
Энтомологическое обозрение	2	36
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР:		
Отделение литературы и языка	3	27
Отделение технических наук	6	90
Отделение химических наук	6	63
Серия биологическая	3	36
Серия географическая	3	45
Серия геологическая	6	72
Серия геофизическая	6	72
Серия математическая	3	40.50
Серия физическая	6	72
РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ, серии:		
Астрономия и геодезия	6	45.60
Биология	12	270
География	6	120
Математика	6	54
Механика	6	45.60
Физика	6	120
Химия	12	270
Биологическая химия	12	54
Автоматика. Радиотехника. Электроника. Электротехника	6	120
Геология	6	108
Машиностроение	12	192
Металлургия	6	102

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ

ГОРОДСКИМИ И РАЙОННЫМИ ОТДЕЛАМИ «СОЮЗПЕЧАТИ», ОТДЕЛЕНИЯМИ И АГЕНТСТВАМИ СВЯЗИ, ПОЧТАЛЬОНАМИ И ОБЩЕСТВЕННЫМИ УПОЛНОМОЧЕННЫМИ «СОЮЗПЕЧАТИ» НА ФАБРИКАХ И ЗАВОДАХ, В НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ИНСТИТУТАХ, УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЯХ И УЧРЕЖДЕНИЯХ.

ПОДПИСКА ТАКЖЕ ПРИНИМАЕТСЯ МАГАЗИНАМИ «АКАДЕМКНИГА» И КОНТОРОЙ «АКАДЕМКНИГА»: МОСКВА, ПУШКИНСКАЯ УЛ., Д. 23.

Printed in the USSR